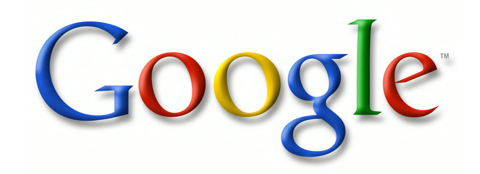


This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

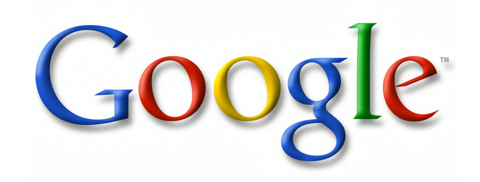
Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.
+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.
+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.
+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at http://books.google.com/



A propos de ce livre

Ceci est une copie numérique d'un ouvrage conservé depuis des générations dans les rayonnages d'une bibliothèque avant d'être numérisé avec précaution par Google dans le cadre d'un projet visant à permettre aux internautes de découvrir l'ensemble du patrimoine littéraire mondial en ligne.

Ce livre étant relativement ancien, il n'est plus protégé par la loi sur les droits d'auteur et appartient à présent au domaine public. L'expression "appartenir au domaine public" signifie que le livre en question n'a jamais été soumis aux droits d'auteur ou que ses droits légaux sont arrivés à expiration. Les conditions requises pour qu'un livre tombe dans le domaine public peuvent varier d'un pays à l'autre. Les livres libres de droit sont autant de liens avec le passé. Ils sont les témoins de la richesse de notre histoire, de notre patrimoine culturel et de la connaissance humaine et sont trop souvent difficilement accessibles au public.

Les notes de bas de page et autres annotations en marge du texte présentes dans le volume original sont reprises dans ce fichier, comme un souvenir du long chemin parcouru par l'ouvrage depuis la maison d'édition en passant par la bibliothèque pour finalement se retrouver entre vos mains.

Consignes d'utilisation

Google est fier de travailler en partenariat avec des bibliothèques à la numérisation des ouvrages appartenant au domaine public et de les rendre ainsi accessibles à tous. Ces livres sont en effet la propriété de tous et de toutes et nous sommes tout simplement les gardiens de ce patrimoine. Il s'agit toutefois d'un projet coûteux. Par conséquent et en vue de poursuivre la diffusion de ces ressources inépuisables, nous avons pris les dispositions nécessaires afin de prévenir les éventuels abus auxquels pourraient se livrer des sites marchands tiers, notamment en instaurant des contraintes techniques relatives aux requêtes automatisées.

Nous vous demandons également de:

+ *Ne pas utiliser les fichiers à des fins commerciales* Nous avons conçu le programme Google Recherche de Livres à l'usage des particuliers. Nous vous demandons donc d'utiliser uniquement ces fichiers à des fins personnelles. Ils ne sauraient en effet être employés dans un quelconque but commercial.
+ *Ne pas procéder à des requêtes automatisées* N'envoyez aucune requête automatisée quelle qu'elle soit au système Google. Si vous effectuez des recherches concernant les logiciels de traduction, la reconnaissance optique de caractères ou tout autre domaine nécessitant de disposer d'importantes quantités de texte, n'hésitez pas à nous contacter. Nous encourageons pour la réalisation de ce type de travaux l'utilisation des ouvrages et documents appartenant au domaine public et serions heureux de vous être utile.
+ *Ne pas supprimer l'attribution* Le filigrane Google contenu dans chaque fichier est indispensable pour informer les internautes de notre projet et leur permettre d'accéder à davantage de documents par l'intermédiaire du Programme Google Recherche de Livres. Ne le supprimez en aucun cas.
+ *Rester dans la légalité* Quelle que soit l'utilisation que vous comptez faire des fichiers, n'oubliez pas qu'il est de votre responsabilité de veiller à respecter la loi. Si un ouvrage appartient au domaine public américain, n'en déduisez pas pour autant qu'il en va de même dans les autres pays. La durée légale des droits d'auteur d'un livre varie d'un pays à l'autre. Nous ne sommes donc pas en mesure de répertorier les ouvrages dont l'utilisation est autorisée et ceux dont elle ne l'est pas. Ne croyez pas que le simple fait d'afficher un livre sur Google Recherche de Livres signifie que celui-ci peut être utilisé de quelque façon que ce soit dans le monde entier. La condamnation à laquelle vous vous exposeriez en cas de violation des droits d'auteur peut être sévère.

À propos du service Google Recherche de Livres

En favorisant la recherche et l'accès à un nombre croissant de livres disponibles dans de nombreuses langues, dont le français, Google souhaite contribuer à promouvoir la diversité culturelle grâce à Google Recherche de Livres. En effet, le Programme Google Recherche de Livres permet aux internautes de découvrir le patrimoine littéraire mondial, tout en aidant les auteurs et les éditeurs à élargir leur public. Vous pouvez effectuer des recherches en ligne dans le texte intégral de cet ouvrage à l'adresse `http://books.google.com`



L Soc 1626.22.12

HARVARD COLLEGE LIBRARY



BOUGHT FROM THE INCOME OF THE FUND
BEQUEATHED BY
PETER PAUL FRANCIS DEGRAND
(1787–1855)
OF BOSTON

FOR FRENCH WORKS AND PERIODICALS ON THE EXACT SCIENCES
AND ON CHEMISTRY, ASTRONOMY AND OTHER SCIENCES
APPLIED TO THE ARTS AND TO NAVIGATION

PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

DE LA SOCIÉTÉ DES

SCIENCES PHYSIQUES ET NATURELLES

DE BORDEAUX

PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

DE LA SOCIÉTÉ

DES SCIENCES

PHYSIQUES ET NATURELLES

DE BORDEAUX

Année 1905-1906

PARIS

GAUTHIER-VILLARS, IMPRIMEUR-LIBRAIRE

DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE, DU BUREAU DES LONGITUDES

Quai des Augustins, 55

A BORDEAUX

CHEZ FERET & FILS, LIBRAIRES

15, cours de l'Intendance, 15

1906

L Soc 1626.22.12

HARVARD COLLEGE LIBRARY
DEGRAND FUND
Dec 30, 1926

LISTE

DES

PRÉSIDENTS ET VICE-PRÉSIDENTS DE LA SOCIÉTÉ

DE 1853 A 1906

ANNÉE	PRÉSIDENT	VICE-PRÉSIDENT
1853-1854	BAZIN	DELBOS
1854-1855	BAZIN	»
1855-1856	BAZIN	»
1856-1857	ORÉ	»
1857-1858	BAUDRIMONT	»
1858-1859	BAZIN	»
1859-1860	BAUDRIMONT	»
1860-1861	ABRIA	»
1861-1862	LESPIAULT	ORÉ
1862-1863	BAUDRIMONT	ROYER
1863-1864	ORÉ	AZAM
1864-1865	AZAM	ROYER
1865-1866	ROYER	H. GINTRAC
1866-1867	H. GINTRAC	O. DE LACOLONGE
1867-1868	O. DE LACOLONGE	GLOTIN
1868-1869	GLOTIN	JEANNEL
1869-1870	LINDER	DELFORTERIE
1870-1871	LINDER	DELFORTERIE
1871-1872	DELFORTERIE	ABRIA
1872-1873	ABRIA	RATHEAU
1873-1874	BAUDRIMONT	SERRÉ-GUINO
1874-1875	SERRÉ-GUINO	BAYSSELLANCE
1875-1876	BAYSSELLANCE	LOQUIN

ANNÉE	PRÉSIDENT	VICE-PRÉSIDENT
1876-1877	LOQUIN	HAUTREUX
1877-1878	HAUTREUX	E. BOUTAN
1878-1879	E. BOUTAN	MICÉ
1879-1880	DUPUY	MILLARDET
1880-1881	MILLARDET	DE LAGRANDVAL
1881-1882	DE LAGRANDVAL	G. RAYET
1882-1883	G. RAYET	FOURNET
1883-1884	G. RAYET	FOURNET
1884-1885	G. RAYET	FOURNET
1885-1886	G. RAYET	BOUCHARD
1886-1887	G. RAYET	BOUCHARD
1887-1888	G. RAYET	AZAM
1888-1889	G. RAYET	TANNERY
1889-1890	TANNERY	GAYON
1890-1891	AZAM	GAYON
1891-1892	DUPUY	GAYON
1892-1893	DROGUET	BLAREZ
1893-1894	BAYSSELLANCE	BLAREZ
1894-1895	BLAREZ	HAUTREUX
1895-1896	DE LAGRANDVAL	HAUTREUX
1896-1897	DURÈGNE	BOULOUCH
1897-1898	BOULOUCH	STROHL
1898-1899	STROHL	RENOUS
1899-1900	RENOUS	SARRAN
1900-1901	SARRAN	BARTHE
1901-1902	BARTHE	CARLES
1902-1903	CARLES	CARMIGNAC-DESCOMBES
1903-1904	CARMIGNAC-DESCOMBES	BARBARIN
1904-1905	BARBARIN	DE NABIAS
1905-1906	DE NABIAS	LOISEAU

LISTE DES MEMBRES DE LA SOCIÉTÉ

Pendant l'année 1905-1906.

COMPOSITION DU BUREAU POUR L'ANNÉE 1905-1906.

MM. DE NABIAS, ✱, *Président.*
LOISEAU, ✱, *Vice-Président.*
VÈZES, *Secrétaire général.*
RICHARD, HUGOT, } *Secrétaires adjoints.*
PRÉVOST, *Archiviste.*
DE SAINT-MARTIN, *Archiviste adjoint.*
CHEVALLIER, *Trésorier.*
SARRAN, FIGUIER, ✱, PÉREZ, ✱, BAYSSELLANCE, O. ✱, RENOUS, DE LAGRANDVAL, ✱, BOULOUCH, N..., BLAREZ, N..., CARLES, BARTHE, ✱, } *Membres du Conseil.*

MEMBRES TITULAIRES (1).

MM. ARRIVAUT, préparateur à la Faculté des Sciences.
AULNAY (D'), propriétaire à Mérignac.
BARBARIN, professeur au Lycée.
BARCKHAUSEN, O. ✱, professeur à la Faculté de Droit.
BARTHE, ✱, professeur à la Faculté de Médecine.
BAUDEUF (Mme), professeur au Lycée de jeunes filles.
BAYSSELLANCE, O. ✱, ingénieur des Constructions navales en retraite, ancien maire de Bordeaux.
BERGONIÉ, ✱, professeur à la Faculté de Médecine.
BLAREZ, professeur à la Faculté de Médecine.
BOULLAY, professeur au Lycée.
BOULOUCH, professeur au Lycée.
BOYER, préparateur à la Faculté des Sciences.

(1) Les membres dont le nom est précédé d'un astérisque sont membres à vie.

MM. CARLES, agrégé à la Faculté de Médecine.
CARMIGNAC-DESCOMBES, ✻, ingénieur, percepteur à Bordeaux
CAUBET, professeur à la Faculté des Sciences.
CAVALIÉ, professeur agrégé à la Faculté de Médecine.
CHADU, professeur au Lycée.
CHAINE, docteur ès sciences, préparateur à la Faculté des Sciences.
*CHAPON, directeur des imprimeries de *La Gironde*.
CHENEVIER, chimiste en chef au chemin de fer du Midi.
CHEVALLIER, docteur ès sciences, préparateur à la Faculté des Sciences.
CHIPART, ingénieur des Mines.
COLOT, licencié ès sciences, professeur de Mathématiques.
COUSIN, professeur à la Faculté des Sciences.
DEBRUN, chimiste des Douanes.
DELVAL, ingénieur des Manufactures de l'État.
DENIGÈS, professeur à la Faculté de Médecine.
DESBROUSSES, ingénieur des Manufactures de l'État.
DEVAUX, professeur à la Faculté des Sciences.
DOUBLET, astronome à l'Observatoire.
DUBOURG, professeur à la Faculté des Sciences.
DUCELLIEZ, préparateur à la Faculté des Sciences.
DUFFOUR, professeur au Lycée.
DUHEM, correspondant de l'Institut, professeur à la Faculté des Sciences.
DUPOUY, professeur à la Faculté de Médecine.
DURÈGNE, ingénieur des Télégraphes.
ELLIE, ingénieur civil.
ESCLANGON, professeur à la Faculté des Sciences.
FALLOT, professeur à la Faculté des Sciences.
FIGUIER, ✻, professeur honoraire à la Faculté de Médecine.
GADEN, négociant.
GARD, chef des travaux à la Faculté des Sciences.
GAULNE (DE), propriétaire.
*GAYON, O. ✻, correspondant de l'Institut, doyen de la Faculté des Sciences, chimiste en chef à la Douane.
GOGUEL, professeur à la Faculté des Sciences.
GOUTTES, inspecteur divisionnaire du travail à Bordeaux.
GOSSART, professeur à la Faculté des Sciences.
GRUVEL, professeur à la Faculté des Sciences.
HAUTREUX, ✻, lieutenant de vaisseau, directeur des mouvements du port en retraite.
HOCHART, propriétaire.
HUGOT, docteur ès sciences, chef de travaux à la Faculté des Sciences.
ISSALY (l'abbé), licencié ès sciences mathématiques.
JOLYET, ✻, professeur à la Faculté de Médecine.
JOUET, propriétaire.
JOUGUET, professeur à l'École des Mines de Saint-Étienne.
KOWALSKI, professeur de Mathématiques.
KOWALSKI (Jh), docteur ès sciences.
KUNSTLER, ✻, professeur à la Faculté des Sciences.
LABATUT, préparateur à la Faculté des Sciences.
LABORDE, docteur ès sciences, sous-directeur de la Station agronomique.
LAGACHE, ingénieur des Arts et Manufactures.

MM. LAGRANDVAL (DE), ✱, professeur honoraire de Mathématiques spéciales au Lycée.
LAMY, architecte.
LANDE, O. ✱, ancien maire de Bordeaux, agrégé à la Faculté de Médecine, médecin adjoint des hôpitaux.
LASSERRE, chimiste des Douanes.
LAUGA, docteur-médecin.
LENOBLE, maître de conférences à la Faculté des Sciences de Lille.
LOISEAU, ✱, ingénieur en chef des Poudres et Salpêtres.
LOISELEUR, professeur au Lycée.
MANVILLE, docteur ès sciences, préparateur à la Faculté des Sciences.
MARCHIS, professeur à la Faculté des Sciences.
*MICÉ, O. ✱, recteur honoraire.
MONNET, maître de conférences à la Faculté libre des Sciences de Lille.
MORISOT, préparateur à la Faculté des Sciences.
MOULINE, professeur de Sciences.
NABIAS (DE), ✱, doyen de la Faculté de Médecine.
PADÉ, professeur à la Faculté des Sciences.
PALMADE, professeur au Lycée de Montpellier.
PÉLABON, professeur à la Faculté des Sciences de Lille.
PÉREZ (J.), ✱, professeur honoraire à la Faculté des Sciences.
PÉREZ (CH.), professeur à la Faculté des Sciences.
PIETTRE, professeur au Lycée d'Oran.
PITARD, professeur à l'École de Médecine de Tours.
PRÉVOST, ingénieur civil des Mines.
RENOUS, ingénieur civil.
RICHARD, docteur ès sciences, chef des travaux chimiques à la Faculté des Sciences.
ROCH, chimiste.
ROCHOUX, industriel.
ROZIER, professeur de Mathématiques.
SAINT-MARTIN (DE), propriétaire.
SANSON, professeur au Lycée.
*SARRAN, professeur au Lycée.
SAUVAGEAU, professeur à la Faculté des Sciences.
SOULARD, industriel.
VALLANDÉ (DE), docteur-médecin au Porge (Gironde).
VÈZES, professeur à la Faculté des Sciences.
VIAULT, professeur à la Faculté de Médecine.
VIGOUROUX, professeur à la Faculté des Sciences.
WINTREBERT (l'abbé), docteur ès sciences.

MEMBRES HONORAIRES

MM. DARBOUX (G.), C. ✱, membre de l'Institut, doyen honoraire de la Faculté des Sciences de Paris.
LINDER, O. ✱, inspecteur général des Mines, à Paris.
PIONCHON, ✱, professeur à la Faculté des Sciences de Dijon.
ROUX, ✱, directeur de l'Institut Pasteur, à Paris.
VOLTERRA, membre l'Université royale de Rome.

MEMBRES CORRESPONDANTS

MM. ANDREEFF, professeur à l'Université de Kharkof.
ARDISSONE, professeur de Botanique à l'École Royale d'Angleterre de Milan.
ARIÈS, capitaine du Génie.
CERTZU (Max.), professeur au Gymnase de Thorn.
CHAVASTELON, professeur à la Faculté des Sciences de Clermont.
DILLNER (G.), professeur à l'Université d'Upsal.
ÉLIE, professeur au collège d'Abbeville.
ERNST (A.), professeur d'Histoire naturelle à l'Université de Caracas.
GAUTHIER-VILLARS, ✱, libraire-éditeur, à Paris.
GOMES TEIXEIRA (F.), professeur de l'Université de Coïmbre.
GUIMARAÈS, membre de l'Académie de Lisbonne.
GÜNTHER (Dr. Sig.), professeur au Gymnase d'Ansbach.
HADAMARD, professeur à la Sorbonne.
HAYDEN, géologue du Gouvernement des États-Unis.
LAISANT, ✱, ancien officier du Génie.
MUELLER (baron Ferd. von), membre de la Société Royale de Londres, directeur du Jardin Botanique de Melbourne (Australie).
PICART, professeur de Botanique en retraite, à Marmande (Lot-et-Garonne).
ROIG Y TORRES (D. Rafael), naturaliste à Barcelone, directeur de la *Crónica Científica.*
WEYR (Éd.), professeur à l'Université de Prague.
ZAWODNY (Dr), à Vienne.

PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

DE LA SOCIÉTÉ

DES SCIENCES PHYSIQUES ET NATURELLES

DE BORDEAUX

Séance du 9 novembre 1905.

PRÉSIDENCE DE M. BARBARIN.

Le scrutin pour le renouvellement du Bureau de la Société pour l'année 1905-1906 donne les résultats suivants :

Président	M. DE NABIAS
Vice-Président	M. LOISEAU
Secrétaire général	M. VÈZES
Archiviste	M. PRÉVOST
Archiviste adjoint	M. DE SAINT-MARTIN
Trésorier	M. CHEVALLIER
Secrétaires adjoints	MM. HUGOT et RICHARD

Le scrutin pour l'élection des membres du Conseil renouvelables en 1905 fournit les résultats suivants :

Sont élus : MM. Barbarin, Barthe, Sarran, Strohl.

En conséquence, le Conseil pour l'année 1905-1906 est composé comme suit :

Conseil d'administration (1905-1906) :

1re SÉRIE Renouvelable en 1906	2me SÉRIE Renouvelable en 1907	3me SÉRIE Renouvelable en 1908
MM. CARLES.	MM. BAYSSELLANCE.	MM. BARBARIN
FIGUIER.	BLAREZ.	BARTHE.
PÉREZ.	BOULOUCH.	SARRAN.
RENOUS.	DE LAGRANDVAL.	STROHL.

Sont ensuite élus membres de la Commission des finances et d'impression : MM. Bayssellance, Boulouch, Carles, de Lagrandval, Pérez.

M. Hochart, ancien membre et fondateur de la Société, est, sur la proposition de M. Gayon, élu membre titulaire.

Les Sociétés savantes et l'Histoire des Sciences;

Par M. P. TANNERY.

Cette communication est celle que fit M. P. Tannery, en 1904, au Congrès des Sociétés savantes à Paris où il représentait la Société des Sciences physiques et naturelles de Bordeaux. Ce travail sera inséré dans un prochain volume des Mémoires de la Société.

Préparation des alliages de fer et de molybdène par action directe;

Par M. Em. VIGOUROUX.

Dans une communication antérieure(1), nous avons montré qu'en réduisant des mélanges de poudres d'oxyde de fer et d'oxyde de molybdène, par l'aluminium également en poudre, on pouvait obtenir une série d'alliages d'où l'on retirait certains ferromolybdènes de composition définie. L'aluminium, mis en œuvre, était toujours utilisé en défaut, de façon que les culots n'en renfermassent pas trace, et nous avons écarté de notre étude tous ceux qui avaient pu en retenir, même en quantités très faibles; c'est uniquement sur les alliages qui nous ont paru, à l'analyse, absolument exempts de ce métal réducteur qu'ont porté nos travaux personnels. Toutefois une analyse, si minutieuse paraisse-t-elle, pouvant laisser passer inaperçues des traces d'aluminium, surtout lorsque ces traces deviennent inappréciables par nos moyens d'investigation, et ces traces infimes pouvant fausser nos résultats, nous avons voulu soumettre ces derniers à un contrôle rigoureux, avant de pénétrer plus avant dans une telle question. Nous

(1) *Procès-verbaux des séances de la Société des Sciences physiques et naturelles de Bordeaux*, 7 février 1903.

avons donc repris nos recherches sur la nature des composés définis susceptibles d'être formés par ces deux métaux, en mettant en œuvre des matières premières absolument dépourvues, par le fait de leur origine, de toute particule d'aluminium.

MÉTHODE. — Nous provoquons la réaction directement entre les métaux eux-mêmes : fer chimiquement pur et molybdène chimiquement pur. Nous les retirons de leurs oxydes respectifs, dépouillés par nos soins de toute matière étrangère et que nous réduisons ensuite par l'hydrogène pur et sec dans des tubes en porcelaine chacun revêtu intérieurement d'une gaine en tôle souple, préservant le métal de son contact avec la couverte du tube.

Les deux métaux, à l'état de poudre, après avoir subi un mélange intime et une compression très forte, sont placés dans des nacelles en magnésie, à l'intérieur de tubes en porcelaine, parcourus par de l'hydrogène pur et sec. Un four Schlœsing permet de les chauffer jusqu'au voisinage du point de ramollissement de la porcelaine et une pince thermoélectrique introduite, une fois pour toutes, dans un de nos tubes de composition identique, très fortement chauffé, a montré qu'ils étaient capables de supporter une température atteignant facilement 1450°, sans fondre au point de laisser échapper le contenu des nacelles.

Premier essai. — Nous chauffons le mélange :

Fer réduit	40 grammes.
Molybdène réduit	10 —

pendant près de trois quarts d'heure. Au bout de 45 minutes environ, le tube fléchit sous le poids de la nacelle et une partie de l'alliage coule sur la sole du four. Nous avons pu recueillir deux nodules restés dans la nacelle, exempts de souillures par conséquent, ayant même été refroidis dans un courant rapide d'hydrogène. Nous prélevons, sur l'un d'entre eux, un poids voisin de 5 grammes et nous les attaquons, à une douce chaleur, par une solution d'acide chlorhydrique commercial, étendu à 10 pour 100, et maintenu en contact, par sa surface, avec une atmosphère d'hydrogène. Au bout de 48 heures, la liqueur est légèrement colorée en brun. Les fragments, qui ont conservé leur

forme, s'effritent facilement et, sous le pilon, ils tombent en poussière. Cette poussière est épuisée par de l'acide chlorhydrique dilué à 30 p. 100, maintenu à l'ébullition pendant une demi-heure; il ne paraît pas s'y produire d'attaque. Le résidu est alors lavé à l'eau, à l'alcool et à l'éther successivement, puis séché rapidement dans l'hydrogène. Son analyse donne les chiffres suivants :

Résultats.

	Culot brut	Résidu de l'attaque par HCl I	Résidu de l'attaque par HCl II	Calculé pour Fe^2Mo
	—	—	—	—
Fer p. 100	78,91	54,24	53,08	53,80
Molybdène p. 100.	21,09	45,12	»	46,20
	100,00	99,36	»	100,00

Le chiffre 21,09 de molybdène contenu dans le culot brut n'a été trouvé que par différence, mais le chiffre 78,91 avait été déterminé avec beaucoup de soin. Ajoutons que la liqueur d'attaque, essayée au point de vue de la présence du molybdène, n'en renferme que de très faibles quantités. Elles proviennent vraisemblablement du composé défini Fe^2Mo qui aurait été l'objet d'une attaque légère par l'acide chlorhydrique, à la faveur de l'oxygène de l'air qui aurait pu oxyder la surface de l'alliage ou bien pénétrer à l'intérieur du ballon. Un tel alliage serait donc constitué par du fer libre et du ferromolybdène Fe^2Mo.

Deuxième essai. — Nous prenons :

Fer réduit	30 grammes.
Molybdène	20 —

et les faisons réagir comme précédemment. Le culot que nous obtenons est parfaitement fondu et présente un grain très régulier à l'œil nu. Nous en concassons grossièrement 9,87 grammes et les traitons, dans un ballon, par de l'acide chlorhydrique à 25 p. 100. Une légère action se manifeste dès la température ordinaire; pour l'accentuer, il faut la continuer à chaud, ce que l'on fait 24 heures durant. Au bout de ce laps de temps, les morceaux s'effritent; ils sont remis en digestion encore 24 heures, dans le même acide maintenu à une température d'environ 80°. On lave et sèche de la même façon que précédemment et l'on obtient un résidu ne pesant plus que 8,52 grammes. C'est une

jolie poudre cristalline, très brillante, que l'on soumet à l'analyse, en même temps que le culot brut.

Résultats.

	Culot brut	Résidu de l'attaque par HCl	Calculé pour Fe^2Mo
	—	—	—
Fer p. 100	58,47	53,13	53,80
Molybdène p. 100.	39,04	45,22	46,20
	97,51	98,35	100,00

Les eaux d'attaque, essayées avec soin, n'ont encore accusé la présence que de petites quantités de molybdène. Cet alliage serait encore formé de deux constituants : le fer libre et le ferromolybdène Fe^2Mo.

Nous avons réussi, par la même méthode, à porter jusqu'à leur point de fusion quelques autres alliages préparés de façon à présenter des teneurs encore plus élevées.

Dans un *troisième essai*, nous avons pris :

Fer réduit	15 grammes.
Molybdène	15 —

le mélange des deux corps a été fortement comprimé et chauffé au four Schlœsing dans un courant d'hydrogène. Il a fourni un culot renfermant :

Fer	49,27 p. 100.
Molybdène	49,35 —
	98,62

Enfin, un *quatrième essai* a été préparé en partant du mélange :

Fer	15 grammes.
Molybdène	18 —

comprimé et chauffé comme d'habitude. Une température élevée ayant été maintenue trop longtemps dans le four, une partie de la matière avait coulé à travers le tube en porcelaine trop fortement ramolli.

Néanmoins, il a été possible d'en recueillir 8 grammes absolument exempts de toute impureté. L'analyse nous a donné :

Fer	44,08 p. 100	
Molybdène. . . .	55,92 —	(par différence).
	100,00	

Conclusions. — Par voie directe, nous avons préparé une série de quatre alliages de fer et de molybdène, présentant des teneurs croissantes jusqu'à 55,92 p. 100. De deux de ces alliages, nous avons pu isoler le composé défini Fe^2Mo et, par là, confirmer les résultats de nos premières recherches.

Nous nous proposons : 1° de chercher à atteindre des teneurs encore plus élevées; 2° de déterminer la nature des composés définis susceptibles de se former dans ces nouvelles conditions.

Avant de quitter le fauteuil de la présidence, M. Barbarin prononce l'allocution suivante :

Messieurs,

Je tiens tout d'abord à remercier la Société du très grand honneur qu'elle m'a fait en m'appelant à présider ses séances pendant l'année qui vient de s'écouler. Vous m'avez rendu la tâche facile et agréable; nos séances ont toujours été bien remplies grâce aux communications de ceux d'entre vous qui venaient nous apporter le fruit de leurs recherches originales et la primeur de leurs découvertes. La Société des Sciences physiques de Bordeaux a un nom déjà porté haut et loin, une réputation qui ne fait que grandir tous les jours; elle a déjà derrière elle un long et glorieux passé, plus d'un demi-siècle d'existence, durant lequel ses membres se sont signalés par de remarquables travaux. Elle s'apprête à fêter ce cinquantenaire avec éclat, et une fortune rare lui permet de posséder encore deux de ses vénérables fondateurs, M. Micé, et M. Hochart dont nous saluons le retour. En voyant se grouper autour d'eux les membres actuels, nos aînés pourront être fiers de leur œuvre et du service qu'elle a rendu à la science.

Nous avons à regretter cette année, Messieurs, la perte de plusieurs

de nos collègues, MM. P. Tannery, Raulin, Droguet, Féraud. Paul Tannery était membre à vie; vous connaissez tous les services éminents qu'il a rendus à l'histoire des sciences, que personne parmi nos contemporains ne connaissait aussi bien que lui; le mémoire posthume qui nous est adressé aujourd'hui, et que nous acceptons avec reconnaissance, en est une preuve nouvelle. M. Raulin avait contribué à guider en 1850 les premiers pas de notre Société; c'est son nom qui ouvre le premier tome de nos Mémoires. M. Droguet avait eu l'honneur de présider la Société en 1893. Quant à Adrien Féraud, sa mort prématurée, au seuil même d'une carrière qui promettait d'être brillante, ne nous a laissé que d'unanimes regrets, dont je renouvelle l'expression au nom de la Société.

Notre Association a cru être bien inspirée en faisant revivre un usage ancien; elle a pensé que dans nos séances, à côté des communications originales, devaient aussi trouver place des conférences faites par les membres de bonne volonté sur les applications les plus nouvelles et les plus intéressantes. M. Loiseau avait bien voulu se charger de la première de ces causeries; nul doute que son exemple ne soit suivi pour la plus grande prospérité de notre Association. Mon distingué et éminent successeur saura pour cela user de sa haute influence; en lui cédant ce fauteuil, je le prie d'agréer ma sincère et cordiale accolade.

Séance du 23 novembre 1905.

PRÉSIDENCE DE M. LOISEAU

Le vote sur la candidature, comme membre titulaire, de M. J. Kowalski, présenté par MM. Gayon et Dubourg, est mis à l'ordre du jour de la prochaine séance.

Nouveau mode de préparation de deux alliages définis de manganèse et de molybdène;

Par M. G. ARRIVAUT.

Dans une précédente communication, j'ai indiqué comment on pouvait préparer des alliages purs de mangnèse et de molybdène, en réduisant un mélange de leurs oxydes en proportions convenables par

l'aluminium en poudre ; j'ai montré également que ces corps étaient généralement constitués par un alliage défini de manganèse et de molybdène de formule simple dissous dans un excès de manganèse, et comment on pouvait les séparer en les traitant par un acide approprié qui dissout le manganèse et laisse l'alliage défini comme résidu (1).

Depuis lors, j'ai continué ces recherches en cherchant une préparation par union directe des métaux, et les résultats obtenus sont venus confirmer les précédents.

Le molybdène est retiré du molybdate d'ammoniaque pur du commerce ; après l'avoir calciné à l'abri de l'air, on le réduit longuement par l'hydrogène au four à réverbère à la température du rouge vif dans un tube en fer contenu lui-même dans un tube en porcelaine. On obtient une poudre gris d'acier, lourde, qui est le métal pur.

Le manganèse est préparé par aluminothermie ; je l'obtiens pur en faisant agir un grand excès d'oxyde sur de l'aluminium suffisamment fin. Il se présente sous la forme d'un culot fragile et de couleur blanc d'argent. Sa densité est de 7,18. L'air humide est sans action notable sur lui (2).

PRÉPARATION. — Pour la préparation d'un alliage, le manganèse est réduit en poussière au mortier d'Abich, mélangé intimement au molybdène et comprimé fortement à la presse hydraulique dans un moule en acier. On obtient ainsi de petits cylindres très homogènes qui sous un petit volume représentent un poids notable de matière. Ces cylindres sont placés dans une nacelle en magnésie et chauffés au four Schlœsing dans un tube en porcelaine parcouru par un courant d'hydrogène pur et sec. La limite de chauffe est donnée par la température de ramollissement de la porcelaine ; lorsqu'on la dépasse, la nacelle et l'alliage passent au travers du tube et tombent sur la sole du four.

J'ai ainsi préparé quatre alliages de teneur croissante en molybdène dont voici la composition :

(1) *Procès-verbaux des séances de la Société des Sciences physiques et naturelles de Bordeaux*, séances du 19 février et du 5 mars 1903.

(2) Pour la préparation du manganèse pur et la purification de l'aluminium en limaille, voir les *Procès-verbaux de la Société*, séance du 8 juin 1905 : Préparation et propriétés des alliages de manganèse et d'antimoine.

	Alliage n° I	Alliage n° II	Alliage n° III	Alliage n° IV
Manganèse	87,73	82,25	76,25	72,65
Molybdène	12,25	17,15	23,50	27,15
	99,98	99,40	99,75	99,80

Ceux plus riches en molybdène que j'ai essayé de préparer n'ont pas fondu.

PROPRIÉTÉS. — Ces alliages se présentent sous la forme de lingots bien fondus et homogènes, ils ont les mêmes propriétés générales que les alliages aluminothermiques. Comme eux, ils sont blancs, brillants, cassants, fragiles même et se réduisent en poussière sous le marteau.

L'acide azotique les dissout, ainsi que l'acide chlorhydrique et l'acide sulfurique, même étendus.

Avec l'acide acétique, en solution alcoolique à 5 p. 100 (1), l'attaque, vive au début, cesse au bout d'un certain temps, et si l'on tente de la réveiller soit en chauffant, soit en ajoutant de l'acide, on n'y réussit pas ; si l'on essaie avec un pilon de réduire en poudre les fragments restants, on constate que sous le moindre effort ils s'effritent en une poussière cristalline, que l'on peut d'ailleurs faire longtemps bouillir avec de l'acide plus concentré, à 25 p. 100, par exemple, sans constater d'attaque sensible. On peut conclure de ce fait que ces alliages sont formés de deux constituants bien distincts, l'un soluble dans l'acide acétique, l'autre insoluble.

Les alliages I et II traités ainsi à froid par l'acide acétique en solution alcoolique à 5 p. 100, puis pulvérisés et repris à chaud par l'acide plus concentré de manière à les épuiser complètement, abandonnent un résidu dont la composition correspond à la formule Mn^6Mo. Voici en effet, les nombres trouvés :

Composition du résidu de l'attaque de l'alliage n° I à 12,25 p. 100 de Mo		Composition du résidu de l'attaque de l'alliage n° II à 17,15 p. 100 de Mo		Calculé pour Mn^6Mo	
Manganèse	78,99	Manganèse	77,65	Mn	77,46
Molybdène	21,97	Molybdène	22,12	Mo	22,54
	99,96		99,77		100,00

(1) Si l'on emploie l'acide acétique aqueux, il se forme souvent des boues noirâtres dont il est difficile de débarrasser la poudre résiduelle.

Cet alliage se présente sous la forme de petites lamelles brillantes, solubles dans l'acide azotique, l'acide chlorhydrique, l'acide sulfurique et insolubles dans l'acide acétique. Leur densité est de 7,2.

Les alliages II et III, traités de la même façon, abandonnent un résidu dont la composition correspond à Mn^4Mo. Voici en effet les résultats des analyses.

Composition du résidu de l'attaque de l'alliage n° III à 23,50 p. 100 de Mo		Composition du résidu de l'attaque de l'alliage n° IV à 27,15 p. 100 de Mo		Calculé pour Mn^4Mo	
Manganèse . . .	68,05	Manganèse . . .	69,05	Mn . . .	69,61
Molybdène . . .	31,30	Molybdène . . .	30,80	Mo . . .	30,38
	99,35		99,85		99,99

Cet alliage se présente sous la forme d'une poudre gris d'acier formée de petits cristaux microscopiques solubles dans l'acide azotique, l'acide chlorhydrique, l'acide sulfurique, et insolubles dans l'acide acétique ; sa densité est de 7,8.

Si l'on opère avec précautions, à l'abri de l'air et avec un acide acétique assez étendu pour que l'attaque ne soit jamais trop vive, il ne passe dans la liqueur d'attaque que de petites quantités de molybdène qui se retrouve tout entier dans le résidu insoluble.

Ces résultats viennent en confirmation de ceux déjà publiés au sujet des alliages préparés par voie aluminothermique et en particulier démontrent bien l'existence des deux composés définis : Mn^3Mo et Mn^4Mo (1).

Séance du 7 décembre 1905.

PRÉSIDENCE DE M. DE NABIAS

M. J. Kowalski, présenté par MM. Gayon et Dubourg, est élu membre titulaire de la Société.

(1) J'ai préparé aussi un alliage contenant 4,3 p. 100 de molybdène ; mais, traité par l'acide acétique alcoolique étendu, il ne donne comme résidu que des boues noirâtres, dont la composition n'a aucune fixité.

Sur les siliciures de cuivre industriels;

Par M. Em. VIGOUROUX.

Dans une communication parue aux *Comptes rendus de l'Académie des Sciences,* le 27 novembre 1905, M. *P. Lebeau* publie qu'en traitant un cuprosilicium industriel à plus de 50 p. 100 par une solution de soude à 10 p. 100, afin de dissoudre le silicium libre, il obtient un résidu renfermant, outre quelques cristaux de silicium libre et de siliciure de fer Si^2Fe, un siliciure de cuivre dont l'analyse lui révèle 10,88 p. 100 de silicium combiné. Il termine en disant : « Contrairement à ce qui est généralement admis, la limite de combinaison du cuivre et du silicium, même en présence d'un excès considérable de ce métalloïde, n'atteint pas $SiCu^2$, mais serait voisine de $SiCu^4$ et correspondrait à environ 10 p. 100 de silicium combiné. »

Ces faits, découverts par nous, étaient publiés dans les « Procès-verbaux des séances de la Société des Sciences physiques et naturelles de Bordeaux, 18 juillet 1901 », et M. P. Lebeau les ignore si peu qu'il mentionne notre publication, mais il est regrettable que, dans notre texte qu'il cite, il ait pris la liberté de substituer *chlorure de silicium* au mot *silicium* et qu'il ait passé sous silence le passage exposant, dès cette époque, les résultats de recherches par nous effectuées en opérant en présence d'un excès de silicium, résultats qu'il présente comme découlant naturellement de son propre travail.

M. Lebeau nous fait dire dans les *Comptes rendus :* « M. Vigouroux, en 1901 obtint, en faisant passer un courant de vapeurs de chlorure de silicium sur du cuivre chauffé vers 1200°, un lingot renfermant moins de 5 p. 100 de silicium combiné. En traitant de nouveau ce produit par le *chlorure de silicium,* il ne put dépasser la teneur de 10 p. 100 en silicium combiné. Ce même auteur émet l'opinion que les siliciures de cuivre à teneurs plus élevées... » etc.

Or, notre texte porte : « Ce corps (le lingot renfermant moins de 5 p. 100 de silicium combiné) repris par le *silicium* en excès, en fournit un second qui, dépouillé par la soude de l'excès de métalloïde non entré en réaction, renferme une proportion de silicium combiné voisine de 10 p. 100. *Telle est la quantité maxima de silicium susceptible de*

rester combiné avec le cuivre, dans les conditions expérimentales ordinaires et en laissant l'alliage revenir lentement à la température ordinaire. Peut-être que les siliciures de cuivre à teneur plus élevée... » etc.

Ces deux rectifications effectuées, les conclusions de M. P. Lebeau deviennent conformes aux nôtres, ce que nous nous plaisons à constater, et sa publication apparaît plutôt comme une simple vérification de nos propres recherches, vérification d'une précision moindre assurément, puisqu'elle s'exerce sur un corps impur (1).

Le cuprosilicium industriel étudié par M. P. Lebeau se comporte comme des siliciures de cuivre préparés par nous, de toutes pièces, en fondant du cuivre avec un grand excès de silicium cristallisé (obtenu par le fluosilicate et l'aluminium); nous trouvions toujours du fer dans l'alliage. C'était le silicium qui apportait ce métal et, pour le rendre chimiquement pur, il fallait le pulvériser et lui faire subir successivement des attaques énergiques à l'eau régale et à l'acide fluorhydrique concentrés. Ce n'est que lorsque la pulvérisation avait amené le silicium à prendre l'aspect franchement marron que l'eau régale ne décelait plus trace de fer à l'épreuve du ferrocyanure (2).

Nous n'avons trouvé dans le commerce, que les cuprosiliciums dits à 20, à 15 et à 10 p. 100; nous les désignerons respectivement par

(1) Ajoutons encore ceci : 1° les lingots résultant de l'action du chlorure de silicium sur le cuivre sont loin « de ne pouvoir dépasser la teneur de 10 p. 100 en silicium combiné » contrairement à ce que nous fait encore dire M. P. Lebeau. Voici les chiffres déterminés par le dosage de deux culots différents, soit A (préparé et analysé en 1901) et B (préparé et analysé en 1905), culots fondus, à surface sillonnée de stries cristallines, facilement attaqués par l'acide azotique très étendu.

		1	2			3	4
Culot A	Cuivre p. 100	97,04	96,80	Culot B	Cuivre p. 100	96,80	96,72
	Silicium »	2,37	2,33		Silicium »	2,34	2,39
		99,41	99,13			99,14	99,11

2° Aurions-nous réellement trouvé 10 p. 100 de silicium combiné que nous n'aurions jamais eu l'idée de présenter notre expérience comme établissant la limite supérieure de siliciuration du cuivre, et cette affirmation n'aurait été acceptée par aucun chimiste sérieux. Il fallait chercher cette limite dans les culots renfermant un grand excès de silicium libre et l'on voit que nous avions réalisé ce résultat dès 1901.

(2) Avec ce métalloïde très pur et du cuivre électrolytique, nous avons préparé un certain nombre de siliciures purs à excès de silicium libre, que nous enlevions par la potasse. Le résidu, exempt de fer, contenait toujours 10 p. 100 de silicium combiné et répondait à la formule $SiCu^4$; sa densité était de 7,58 après fusion, et l'acide azotique seul l'attaquait facilement.

siliciure I, siliciure II, siliciure III. Nous attaquons, par l'eau régale, 200 milligrammes environ du premier, nous insolubilisons, puis reprenons par l'acide chlorhydrique, afin de séparer la silice. Comme elle ne nous paraît pas suffisamment blanche, nous la calcinons avec du carbonate alcalin, nous traitons le produit par ce dernier liquide que nous évaporons ensuite jusqu'à nouvelle insolubilisation de la silice et nous pesons cette dernière avant et après sa vérification par l'acide fluorhydrique. Le cuivre, contenu dans les liqueurs chlorhydriques réunies, est transformé en sulfate et dosé par électrolyse. Nous opérons de même sur le second et sur le troisième siliciure.

Résultats.

	Siliciure I		Siliciure II		Siliciure III	
	a	*b*	*a*	*b*	*a*	*b*
Cuivre p. 100. .	80,26	79,87	79,91	80,28	79,15	79,72
Silicium p. 100.	14,68	15,31	13,28	13,34	10,00	10,22
	94,94	95,18	93,19	93,62	89,15	89,94

Constituants. — Nous avons concassé 100 grammes du siliciure I et les avons attaqués par l'acide azotique chaud, étendu de trois fois son volume d'eau. L'action a été assez vive et, au bout d'une demi-heure, le contenu de la capsule était pris en gelée; elle a été délayée dans l'eau, puis décantée dans un grand flacon. Le résidu, ayant échappé à cette première attaque, a été repris par le même liquide acide, et ainsi de suite; après plusieurs opérations, tout avait disparu du récipient. Le flacon contenait un magma gélatineux dans lequel brillaient de petits cristaux à éclat métallique. Il a été filtré et le résidu desséché, resté sur le filtre, a été épuisé par le même acide azotique triplé d'eau. Toutes les solutions azotiques, convenablement évaporées en présence de l'acide chlorhydrique jusqu'à dessiccation, reprises par ce dernier acide dilué, puis filtrées, ont été débarrassées ainsi de leur silice; tous les résidus secs renfermant la silice insolubilisée, ont été, de même, réunis.

Les liqueurs cupriques, exemptes de silice, ont été soumises à l'analyse. Nous y avons trouvé, outre le cuivre en grande quantité, du fer en proportions dosables et du calcium à l'état de traces. Absence complète d'autres corps précipitables soit par l'hydrogène sulfuré, soit par le sulfure d'ammonium, soit par le carbonate d'ammonium.

Le résidu total, chargé de silice, pesait 30 grammes environ. Nous l'avons rapidement lavé dans beaucoup d'eau aiguisée d'acide fluorhydrique, pour dissoudre cette dernière, et il nous est resté un second résidu cristallin, métallique, dont nous avons fait deux parts. La première a été traitée à mort par l'acide fluorhydrique concentré, liquide capable d'attaquer la plupart des siliciures; la filtration effectuée, l'entonnoir retenait un corps que l'analyse a révélé être du silicium libre; à travers le filtre, il est passé des fluorures qui, après leur transformation en sulfates, ont décelé la présence de beaucoup de fer et d'un peu de manganèse. La deuxième part a été projetée dans le bromoforme : le silicium est remonté à la partie supérieure; les siliciures, tombés au fond, ont été successivement traités à chaud par la potasse à 1 p. 100, par l'acide azotique triplé d'eau, puis lavés rapidement à l'eau aiguisée d'acide fluorhydrique. Nous avons isolé ainsi de très beaux cristaux que nous avons analysés. A cet effet, un premier prélèvement, soit α, a été traité en vue du dosage du siliciure de fer et, dans ce but, attaqué par les carbonates alcalins en fusion qui ont pris une teinte verte très prononcée; aussi, dans un second prélèvement, soit β, avons-nous déterminé, en outre, la proportion de manganèse.

Résultats.

	α	β	Calculé pour Si^2Fe		Calculé pour Si^2Mn	
Silicium p. 100 . . .	49,45	49,80	Si. . . .	50,00	Si. . . .	50,49
Fer — . . .	48,00	47,08	Fe. . . .	50,00	Mn . . .	49,51
Manganèse — . . .	»	2,65		100,00		100,00
	97,45	99,53				

La même marche suivie pour le traitement des deux autres siliciures de cuivre a fourni, pour le siliciure II, une liqueur cuprique contenant encore du fer en quantité dosable et du calcium à l'état de traces; le résidu renfermant la silice, après lavage à l'eau fluorhydrique, laissait tomber au fond du bromoforme, des cristaux constitués encore par le siliciure de fer Si^2Fe. Le cuprosilicium III qui contenait, de même, dans sa liqueur cuprique un peu de fer et des traces très faibles de calcium, fournissait un résidu constitué par une poussière altérée dans laquelle l'analyse décelait des poids égaux de silicium et de fer, c'est-à-dire les proportions telles que l'on ait Si^2Fe. Enfin des échantillons d'autres provenances décelaient dans leurs

eaux cupriques, outre le fer et le calcium, des quantités variables d'aluminium.

Conclusions. — 1° Nous établissons une méthode d'analyse et d'étude des siliciures de cuivre industriels, à teneurs allant jusqu'à 20 p. 100, teneurs les plus fréquentes que l'on trouve dans le commerce; 2° nous faisons connaître la nature de certains de leurs constituants : silicium libre, siliciure de fer Si^2Fe et encore siliciure de manganèse Si^2Mn; nous avons séparé le silicium d'avec ces derniers; 3° nous indiquons d'autres substances que dissolvent les eaux azotiques d'attaque, en même temps que le cuivre : fer, calcium et parfois aluminium, éléments qui vraisemblablement existent dans ces produits industriels, soit à l'état de siliciures soit à l'état de silicoaluminures; 4° nous rendons apparent que les cuprosiliciums industriels ne se prêtent guère à la détermination de la formule du siliciure de cuivre Cu^4Si, même lorsqu'ils ne présentent que des teneurs ne dépassant pas 20 p. 100, à cause de la présence d'autres siliciures susceptibles d'être attaqués, en même temps, et partant de fournir de la silice. Cette dernière pourrait être considérée comme due à l'action de l'agent d'attaque sur le prétendu siliciure de cuivre.

Dans une prochaine communication, nous publierons les résultats d'une variante que nous introduisons à cette méthode d'étude des cuprosiliciums industriels, plus simple et plus précise croyons-nous, et que nous expérimentons sur des échantillons d'une nouvelle provenance.

Séance du 21 décembre 1905.

PRÉSIDENCE DE M. LOISEAU

M. le Président se fait l'interprète de la Société en adressant ses plus sincères félicitations à deux de ses membres, M. Carles et M. Marchis, qui viennent de recevoir des prix de l'Académie des Sciences.

M. le Président signale, en outre, la récompense posthume que l'Académie des Sciences a décernée à P. Tannery, ancien membre de la Société, qui a publié un grand nombre de travaux dans nos Mémoires.

M. J. Kowalski fait hommage à la Société d'un Mémoire ayant pour titre : « Reconstitution du noyau et formation des chromosomes dans les cinèses somatiques de la larve de Salamandre. »

Sur un siliciure de cuivre défini;

Par M. Em. VIGOUROUX.

Depuis plusieurs années, nous poursuivons nos études sur les siliciures de cuivre et, dès 1901, nous avons publié que la quantité maxima de silicium susceptible de se combiner avec le cuivre atteint un chiffre très voisin de 10 p. 100 (1).

Nous avions, en effet, préparé un certain nombre d'échantillons de siliciure de cuivre en utilisant comme matières premières du cuivre électrolytique et du silicium cristallisé, obtenu par réduction au moyen de l'aluminium, du fluorure double de silicium et de potassium. Lorsque la teneur des alliages était supérieure à 10 p. 100, le silicium qu'on y trouvait en plus, n'y existait qu'à l'état libre, de sorte qu'en le faisant disparaître en les traitant par une solution de potasse, on tombait toujours sur un résidu contenant une moyenne de 10 p. 100 de silicium combiné. Voici, en effet, les chiffres obtenus par l'analyse de l'un d'entre eux, effectuée en l'attaquant par l'eau régale et en dosant le cuivre par électrolyse:

Cuivre p. 100.	89,60	88,47
Silicium »	9,20	10, »
Impureté »	»	»
	98,80	98,47

L'impureté, analysée à part, renfermait du fer, et des essais effectués dans la suite nous ont convaincu que ce métal était apporté par la variété de silicium cristallisé utilisée par nous.

Nous avons montré que pour le dépouiller complètement de ces traces de fer il fallait le pulvériser jusqu'à lui faire prendre l'aspect

(1) *Procès-verbaux des séances de la Société des Sciences physiques et naturelles de Bordeaux*, 18 juillet 1901.

marron, puis le soumettre successivement à des attaques énergiques à l'eau régale et à l'acide fluorhydrique concentrés.

Avec ce silicium très pur et du cuivre électrolytique, nous préparons un certain nombre d'alliages plus ou moins chargés de silicium libre. Nous l'éliminons comme d'habitude par leur ébullition dans une solution de potasse à 5 p. 100 et nous obtenons des résidus absolument exempts de fer, renfermant toujours une moyenne de 10 p. 100 de silicium combiné et ne présentant généralement que des formes conchoïdales, surtout lorsque les culots qui leur ont donné naissance sont fortement chargés de ce métalloïde. Nous sommes arrivé à réaliser un siliciure de cuivre à forme cristalline plus caractérisée en prenant : silicium, 10 parties; cuivre : 90 parties; total : 100 parties, auxquelles nous ajoutons 7 à 8 parties du métalloïde libre. Nous mélangeons ces deux substances, les plaçons dans une nacelle en porcelaine revêtue intérieurement de silice et les fondons dans un tube en porcelaine parcouru par un courant d'hydrogène. Le culot formé est très cassant, fragile même, d'aspect blanchâtre, mais il ne tarde pas à se nuancer de rouge. Nous y trouvons 4,32 p. 100 de silicium libre, que nous détruisons par une solution chaude de soude étendue à 5 p. 100. Nous lavons le résidu successivement à l'eau, à l'alcool, à l'éther et le séchons dans l'hydrogène, après avoir enlevé, par lavage rapide à l'acide fluorhydrique étendu, le peu de silice qui le souille parfois. Ce corps répond à la formule Cu^4Si, qui est celle du *siliciure cuivreux*.

Propriétés. — Ce composé se manifeste avec les propriétés d'un véritable alliage : il est dur, cassant, se laisse piler aisément. Sa couleur est blanche, mais il se ternit rapidement et passe successivement du jaune pâle au rouge brique. En le refondant dans l'hydrogène, nous avons pu obtenir un petit culot franchement blanc d'argent, très brillant, que sillonnent de très nombreuses stries cristallines, parfaitement discernables à l'œil nu. Sa densité, prise à zéro, est voisine de 7,48; celle du corps fondu, cristallisé, est très voisine de 7,58(1).

(1) Les chiffres fournis par le premier échantillon sont 7,47 pour une première détermination et 7,49 pour une seconde; moyenne: 7,48; ceux donnés par le corps fondu sont respectivement 7,57 et 7,59; moyenne: 7,58; mais nous avons remarqué que ces corps, le premier surtout, en contact avec l'eau du flacon à densité, continuaient à dégager du gaz longtemps après qu'on y avait fait le vide. C'était de l'hydrogène vraisemblablement dû à la décomposition de l'eau par le siliciure.

Le chlore l'attaque facilement avant le rouge; c'est cette propriété que nous avons utilisée, à l'origine, pour en effectuer le dosage.

L'acide chlorhydrique étendu froid agit à peine; lorsqu'il est concentré, son action est un peu plus sensible, surtout à chaud. L'acide fluorhydrique étendu ou concentré ne produit de même qu'un effet très faible. L'acide sulfurique l'attaque difficilement lorsqu'il est étendu et froid; lorsqu'on l'utilise à l'état concentré et chaud, il se colore assez facilement en bleu, en formant de la silice. Ces trois acides n'agissant pas ou plutôt n'agissant que très peu sur le siliciure cuivreux, lui font prendre une couleur rouge assez prononcée. L'acide azotique étendu, même en solution à 1 p. 100, l'attaque facilement et complètement, surtout à une douce chaleur. La silice reste partie dissoute, partie en suspension, de sorte qu'il devient assez facile de séparer par décantation les fragments attaqués d'avec les résidus métalliques. L'acide concentré fournit le même résultat avec dégagement de vapeurs rutilantes et dépôt de silice. *L'acide azotique, surtout en solution très étendue, doit être considéré comme étant le dissolvant par excellence du siliciure cuivreux.*

L'eau régale froide agit dès la température ordinaire; à chaud, elle se comporte avec plus d'énergie, mais l'apparition de nombreux petits grains de silice qui se déposent sur la partie de l'alliage non encore entamée, entrave considérablement l'action ultérieure et en ralentit la dissolution. Le mélange d'acide fluorhydrique et d'acide azotique le détruit en totalité et, de plus, la silice est perdue. Les solutions alcalines n'ont qu'une action très faible, même à chaud; toutefois, nous avons constaté que déjà, par une ébullition prolongée dans une solution de soude ne dépassant pas 5 p. 100, le siliciure s'altérait un peu, ses grains se recouvrant d'une substance gris sale.

ANALYSE. — Dès le début, nous appliquions notre méthode générale qui consiste à attaquer les siliciures par le chlore sec, dans un tube horizontal en verre: les chlorures formés viennent se condenser partie dans le tube, partie dans de l'alcool contenu dans des flacons barboteurs lui faisant suite. En entraînant le tout dans une capsule, par un lavage à l'alcool, évaporant le magma au bain-marie, après addition de beaucoup d'eau, nous arrivions, comme dans le cas des autres siliciures, à doser facilement celui qui nous occupe, mais nous ne pouvions pas faire le départ du silicium libre et du silicium combiné.

Aussi avons-nous utilisé dans la suite l'eau régale, qui a permis d'effectuer une détermination séparée du silicium libre et de celui qui était en combinaison. Mais les attaques présentaient l'inconvénient d'être très longues et très pénibles. A ces deux agents nous préférons, dans le cas du siliciure de cuivre, l'acide azotique étendu, agissant en solution ne dépassant pas 5 p. 100 et à une douce chaleur. Lorsque l'alliage a été complètement épuisé par ce liquide, nous évaporons la liqueur, insolubilisons en présence de l'acide chlorhydrique et, dans le résidu, après reprise par ce dernier acide, se trouvent, avec la silice, le silicium et certains siliciures que l'on peut séparer à l'aide de l'acide fluorhydrique. Le cuivre, amené à l'état de sulfate, est dosé par électrolyse.

Résultats.

	Formule pour Cu^4Si	Siliciure isolé par la potasse I	II
	—	—	—
Cuivre p. 100	89,96	89,35	89,60
Silicium —	10,04	9,50	9,45
	100,00	98,85	99,05

CONCLUSIONS. — 1° Nous avons confirmé les résultats de nos recherches antérieures, à savoir que, *dans les siliciures de cuivre purs*, la teneur maxima de silicium combiné est très voisine de 10 p. 100 ; le surplus de silicium s'y trouve à l'état libre ; 2° nous avons isolé le siliciure cuivreux, correspondant à cette teneur maxima ; 3° nous avons déterminé ses principales propriétés.

La Bernache à cou roux (*Bernicla rufficolis*, Pall.) dans le Sud-Ouest de la France ;

Par MM. J. KUNSTLER et J. CHAINE.

Dans le Sud-Ouest de la France, il n'est pas rare de tuer des Oies sauvages, et c'est notamment la Bernache Cravant (*Bernicla brenta*, Briss.) qui se capture ainsi.

La Bernache à cou roux, d'un aspect très différent de celui de l'espèce précédente, n'a jamais été vue dans le Sud-Ouest. C'est un bel Oiseau, de la grosseur d'une Oie ordinaire, à bec brun, à onglet et à pieds noirs ; sa gorge et le derrière de son cou sont noirs aussi, les

régions temporales et le devant du cou sont roux, le roux et le noir du cou étant séparés par une bande blanche qui descend des tempes; la taille est de 0m54 à 0m56. La femelle se distingue du mâle en ce que ce dernier a une tache blanche au front et un ceinturon blanc non rayé de noir.

Cette espèce a pour patrie le nord-ouest de l'Asie et se trouve jusque sur les bords de la mer glaciale. Elle se rencontre aussi assez communément dans les parages de la mer Caspienne; elle peut même s'avancer jusqu'à la mer Noire.

Elle niche dans les régions boréales, notamment dans le nord de la Russie, sur les bords de l'Océan Arctique et à l'embouchure des fleuves sibériens.

Elle est de passage périodique en Russie; très accidentellement en Allemagne et en Danemark, bien plus rare encore dans les Pays-Bas et en Angleterre.

En France, ce n'est que très exceptionnellement qu'on a rencontré la Bernache à cou roux. Les traités d'ornithologie citent les lieux où l'on a pu en tuer; cela indique bien sa rareté. Les régions désignées sont surtout l'Alsace, la Normandie et le Centre. Dans le Sud-Ouest, sa présence n'a jamais été signalée. Le point le plus méridional où elle a été vue est Rochefort; un individu conservé dans le musée de cette localité fut tué pendant l'hiver 1829-1830, dans les marais de Saint-Louis, situés à proximité de la ville. Nous venons de capturer un superbe sujet femelle dans les marais de Saint-Ciers-sur-Gironde (Gironde), et nous estimons que ce fait vaut la peine d'être porté à la connaissance du public scientifique. Monté avec soin, ce bel Oiseau est conservé au Muséum d'histoire naturelle de Bordeaux.

Séance du 11 janvier 1906.

PRÉSIDENCE DE M. DE NABIAS

Sur la proposition de M. de Nabias, M. Viault, professeur à la Faculté de Médecine, ancien membre de la Société, est élu membre titulaire.

Sont mis à l'ordre du jour de la prochaine séance les votes sur les candidatures suivantes :

Comme membres correspondants : MM. Chavastelon et Hadamard;

Comme membres titulaires : M. Debrun, chimiste des Douanes, présenté par MM. Gayon et Richard;

M. Delval, ingénieur des Tabacs, présenté par MM. Desbrousses et Loiseau;

M. Cavalié, professeur à la Faculté de Médecine, présenté par MM. Jolyet et de Nabias;

M. Boullay, professeur au Lycée, présenté par MM. Barbarin et Duffour.

Présentation d'Oies sauvages;

Par M. J. CHAINE.

Communication verbale.

La Brante roussâtre (*Branta rufina,* Boie) dans la Gironde;

Par MM. J. KUNSTLER et J. CHAINE.

La Brante roussâtre est un fort bel Oiseau, un peu plus gros que le Canard sauvage ordinaire, qui mesure de 50 à 56 centimètres. Il est rarissime sur les côtes océaniques et, jusqu'ici, à notre connaissance, il n'avait pas été signalé dans le Sud-Ouest de la France.

Lorsqu'on cherche à déterminer à l'aide des traités les espèces rares, on s'aperçoit à peu près toujours que les diagnoses laissent plus ou moins à désirer. C'est que les auteurs qui entreprennent l'exécution d'ouvrages généraux sont dans l'impossibilité de bien voir et surtout de bien étudier toutes les espèces. Dans beaucoup de cas, c'est tout au plus s'ils arrivent à les voir dans les collections où elles sont plus ou moins bien montées et conservées. Il n'est donc pas inutile, lorsqu'un hasard heureux met un naturaliste à même de refaire une diagnose intéressante, d'entreprendre un tel travail avec attention, de façon à éviter aux déterminateurs futurs bien des tâtonnements et bien des déceptions.

Depuis cet hiver le Muséum d'histoire naturelle de Bordeaux a la bonne fortune de posséder une paire de Brantes roussâtres, un mâle et une femelle, les deux sexes différant notablement l'un de l'autre.

MALE. — Le dessus de la tête est d'un roux bai nuancé de cendré en arrière et de jaunâtre sur les côtés; le derrière de la nuque est d'un noir velouté sur la ligne médiane. L'occiput est orné d'une épaisse huppe fort élégante, constituée par de belles plumes longues, déliées et soyeuses, d'un fauve clair plus ou moins nuancé de jaunâtre. Les plumes du derrière du cou sont également un peu plus allongées que les voisines.

Le front, les joues, les faces latérales et antérieure des deux tiers supérieurs du cou sont d'un roux bai, un peu lavé de vineux pour les joues et les côtés du cou et de brunâtre pour la gorge et le devant du cou.

Le dessus du corps est gris brun vineux avec un grand espace blanc sur les côtés du dos.

Le croupion et les sus-caudales sont noirâtres.

Le tiers inférieur du cou, la poitrine, l'abdomen et les sous-caudales sont brun noir lustré.

Les flancs sont d'un blanc plus ou moins rosé. Bailly est le seul auteur indiquant cette particularité pour le blanc de cette région ainsi que pour les taches de même couleur que l'on rencontre sur les ailes; les autres auteurs disent blanc, blanc pur ou blanc roussâtre.

Les ailes atteignent presque l'extrémité de la queue, elles sont aiguës. Sur l'aile est un miroir blanc rosé passant au gris jaunâtre dans la partie postérieure. Les couvertures antérieures sont blanches, les autres sont d'un cendré brunâtre, légèrement lavé de jaunâtre. Les régimes primaires ont les barbes internes, la baguette et la partie interne des barbes externes blanches; le reste des barbes externes est gris brun. La première rémige est un peu différente, le gris brun s'étend sur les barbes internes. L'extrémité de chaque rémige est brun noir. Les rémiges secondaires sont blanches et terminées de brun. Les tertiaires sont cendrées.

La queue est très courte et arrondie; elle est brune avec l'extrémité d'une teinte plus claire.

Le bec, à sa base, est plus large que le front, il diminue insensiblement de largeur jusqu'à la pointe qui est relativement étroite; il est un peu renflé sur les côtés, en arrière et au dessous des narines. Le bec est déjà peu élevé près du front, mais il se déprime progressivement vers sa partie antérieure, au point qu'au delà des narines il est à peu près horizontal. Il est aussi long que la tête.

Les narines sont submédianes, latérales, très distantes l'une de l'autre, grandes et allongées d'arrière en avant.

Le bord de la mandibule supérieure forme une courbe légère vers sa base, et les deux arêtes supérieures envoient chacune un petit prolongement entre les plumes du front. Les lamelles de cette mandibule sont larges, espacées, dirigées d'avant en arrière et celles du milieu dépassent un peu le bord de la mâchoire.

La mandibule inférieure est en partie cachée par la supérieure, ses lamelles sont très fines, très rapprochées, à peine saillantes et indistinctes au dehors.

L'onglet supérieur est assez large, saillant au delà des bords de la mandibule et terminé en pointe recourbée.

Le bec est rouge carminé, l'onglet est blanc rosé.

Les jambes sont placées très en arrière, les tarses sont épais et courts; ils sont plus courts que le doigt interne. Les doigts sont longs. Les tarses et les doigts sont rouge brun; les membranes sont noirâtres.

Le bord libre des paupières est rouge carmin.

L'iris est rouge cramoisi.

C'est là la livrée du mâle en hiver et au printemps; en été, le plumage est plus clair et la huppe est jaunâtre.

Femelle. — Chez la femelle la huppe est moins touffue et moins longue que chez le mâle. Le dessus de la tête, jusqu'aux paupières inclusivement, l'occiput et la nuque sont uniformément brun roux. Le dessus du corps est brun cendré, lavé de jaunâtre, il n'y a pas de tache blanche sur les côtés du dos. Le croupion est noirâtre, les sus-caudales sont foncées. Les joues et le cou sur toutes ses faces et sur la plus grande partie de sa longueur sont gris cendré. Le bas du cou, la poitrine et les flancs sont brun jaunâtre. Le ventre et l'abdomen sont gris, les sous-caudales sont blanches.

Les couvertures supérieures des ailes ont une couleur identique à celles du dos; les premières rémiges sont brunes plus ou moins jaunâtres, les autres sont d'un blanc grisâtre ou brunâtre avec une bande transversale brune à l'extrémité. Le miroir de l'aile est moitié blanc, moitié brun clair.

Les rectrices médianes sont brunes, plus ou moins jaunâtres; les latérales sont cendrées.

Le bec, les tarses et les doigts sont brun rougeâtre.

Jeunes. — Les jeunes ressemblent beaucoup à la femelle, mais leurs couleurs sont moins vives et moins pures.

Le musée de Boulogne possède un individu albinos.

La Brante niche dans les îlots des lacs au voisinage desquels elle vit; elle construit son nid au milieu des herbes et des roseaux et pond de 6 à 8 œufs mesurant de 5cm5 à 5cm6 sur 3cm9 à 4cm1. Les auteurs ne sont pas d'accord sur la couleur de ces œufs : Salvadori les dit blanc verdâtre, Salvin vert tendre et brillant, d'autres roussâtre clair, jaune verdâtre sale tirant sur le rougeâtre. Le Muséum de Bordeaux possède un œuf de cette espèce qui est blanc avec des taches jaunâtres. Nous ne voudrions pas, toutefois, inférer de cette constatation que les descriptions des auteurs sont erronées et que les colorations décrites n'existent pas. Nous savons avec quelle facilité le pigment colorant des œufs se décompose pour ne plus laisser que de vagues traces ou même pas de traces du tout et combien l'action prolongée de la lumière leur est nuisible.

D'après Homeyer, la mère conduit ses petits non pas au milieu de l'étang, mais sur le bord, afin de les cacher par les herbes. Elle nage devant en remuant la tête et en les appelant par un cri comparable à un son de crécelle.

La Brante vit par couples ou par petites compagnies de trois à six individus, rarement elle est seule. Dans ce dernier cas, d'après Bailly, elle s'unit souvent aux Milouins et Milouinans, avec lesquels elle vit en parfaite intelligence.

Elle se nourrit de coquillages, de poissons, de vers et de plantes aquatiques.

Sa chair ne déplaît pas au goût.

La Brante habite l'Europe orientale et l'Asie méridionale; c'est ainsi qu'elle est commune sur tout le littoral de la mer Caspienne et de la mer Noire, en Perse et dans l'Inde; on la trouve également dans le Turkestan, et Pallas l'a même signalée en Tartarie.

Au printemps, elle arrive en grand nombre de ces régions et émigre vers l'Ouest. Elle est de passage régulier en Turquie, en Hongrie, en Autriche; de passage moins régulier en Suisse, sur les lacs, où elle n'est pas très rare, surtout au printemps; elle peut s'étendre vers le Tyrol, en Italie, et vers la Savoie, en France.

En Savoie, son apparition est moins fréquente qu'en Suisse; elle y

arrive de loin en loin vers la fin de l'hiver, après le dégel, ou dans les premiers jours du printemps. De la Savoie, elle peut descendre dans le Dauphiné, où ses passages sont assez irréguliers, et dans la vallée du Rhône, où elle est très rare.

Dans le nord de l'Europe, on l'a signalée, mais rarement, en Allemagne et en Danemark : elle a été vue en petit nombre sur tous les points du nord de la France, ainsi qu'en Alsace, en Lorraine, en Flandre. En Angleterre, elle serait accidentelle et l'on ne citerait pas plus de deux ou trois cas scientifiquement contrôlés. Elle est excessivement rare sur les côtes océaniques, elle a cependant été vue dans l'Anjou et dans la Loire-Inférieure. Les sujets que nous avons fait monter pour les collections du Museum de Bordeaux proviennent des marais du Bas-Médoc (Gironde).

Elle est plus commune sur tout le pourtour méditerranéen, on la trouve en Asie Mineure, en Palestine, dans le delta du Nil, en Algérie, au Maroc; sur le littoral européen, elle est assez fréquente en Grèce, en Italie, sur les côtes méditerranéennes de la France et des étangs qui les bordent, ainsi qu'en Espagne. Elle existe aussi dans les îles, en Sicile, en Sardaigne, dans les Baléares.

Elle niche ordinairement dans les régions orientales, son pays d'origine, mais cependant, il n'est pas rare qu'elle niche vers l'Ouest; c'est ainsi qu'on aurait trouvé de ses nids en Danemark, en Bohême, en Silésie, dans les Baléares, et en Sicile, où, au dire de quelques-uns, elle serait même sédentaire dans certaines localités.

La Brante a été classée par beaucoup d'auteurs parmi les Canards ou les Fuligules, dont elle se distingue fort bien par certains caractères morphologiques et par ses mœurs particulières. Par exemple, le bec est bien différent dans les trois groupes précités. Les caractères un peu ambigus et spéciaux de cette espèce n'ont pas manqué de jeter un certain trouble dans les conceptions des classificateurs, et il n'est pas commun qu'un être vivant ait autant de noms divers pour le désigner. L'origine du nom de Brante est la suivante : en Allemagne, on l'appelle vulgairement « die Brandtente », c'est-à-dire le canard de Brandt. De là, Boie a tiré le genre *Branta* dès 1822. L'énumération des différents noms de cette espèce constitue une synonymie complexe de nature à frapper l'esprit.

Les différents noms scientifiques de la Brante sont les suivants : *Branta rufina*, Boie; *Netta rufina*, Kaup; *Anas rufina*, Pall; *Anas*

erythrocephala, Gmel; *Anas fistularis cristata*, Br; *Anas capite rufo*, Salerne; *Fuligula rufina*, Steph.; *Fuligula ruficrista*, Dub.; *Mergoides rufina*, Eyton; *Aythya rufina*, Macgill; *Callichen ruficeps*, Brehm: *Callichen rufinus*, Bon.; etc.

Les noms vulgaires ne sont pas moins nombreux et variables, tant en France qu'à l'étranger. En France, on l'appelle Brante roussâtre, Canard siffleur huppé, Canard ruffin, Fuligule huppée, Fuligule à huppe rousse, Jaffre roux, Jaffre à bec rouge, Rougeon, Canard mû ou muet, Bouï d'Espagne, etc.; en Allemagne, Brandtente, Kolbenente, Rothkopf, Rothhals, Gelbschopf, Rothköpfige, Gelbköpfige, etc.; en Angleterre, Red crested duck, Red crested pochard, etc.; en Italie, Fischione turco, Fischione col ciuffo, etc.; en Espagne, Anade silbador, Cristato, Anache Gabaï, Sivert, etc.

Anomalie dentaire du Chien;

Par MM. J. KUNSTLER et J. CHAINE.

La denture du Chien a été étudiée par divers auteurs, et il résulte des travaux publiés que la formule dentaire de cet être présente de nombreuses variations par lesquelles la somme totale de ses dents passerait de 42 à 46. Par exemple, Geoffroy Saint-Hilaire a publié une observation d'un Chien à 43 dents, et de Blainville en a fait connaître trois semblables; Magitot a décrit une denture de 44 et une autre de 47 dents. La formule dentaire normale du Chien peut être la suivante $i\,\frac{3}{3}\,c\,\frac{1}{1}\,p\,\frac{3}{4}\,m\,\frac{3}{3}$.

Nous avons trouvé un Dogue bordelais possédant une anomalie assez remarquable. De chaque côté, à la mâchoire supérieure, existent quatre incisives, de telle sorte que la formule dentaire de cet individu est la suivante $i\,\frac{4}{3}\,c\,\frac{1}{1}\,p\,\frac{3}{4}\,m\,\frac{3}{3} = 44$ dents. Il ne nous a pas été possible de déterminer d'une manière précise laquelle des quatre incisives était supplémentaire, ces dents étant régulièrement implantées en une série bien homogène et ne présentant aucune différence bien caractéristique les unes avec les autres.

Les variations dentaires ne sont pas seulement fréquentes au point de vue individuel chez les Carnivores, elles sont la caractéristique de

l'ensemble de ce groupe. Nul autre ordre de Mammifères ne laisse voir pareille chose, et les formules dentaires y présentent généralement une fixité plus ou moins caractéristique. Chez les Carnivores, nous trouvons l'exemple de variations presque indéfinies, suivant l'origine des êtres que l'on étudie. On sait bien que plus la forme observée est carnivore, plus sa carnassière est prédominante et plus aussi le nombre des mâchelières est réduit, alors qu'inversement chez les formes plus ou moins omnivores la série des molaires devient considérable. Le Chien entre assez dans cette dernière catégorie pour montrer une formule dentaire bien différente de celle des Félins. Ces dents surnuméraires si fréquentes semblent bien montrer que ses ancêtres en avaient encore plus.

Le Chat sauvage de Madagascar;

Par MM. J. KUNSTLER et J. CHAINE.

Dans l'Afrique orientale vit un Chat sauvage dont les caractères sont assez différents de ceux du Chat sauvage de nos pays. C'est le Chat ganté *(Felis maniculata,* Cretzsch.*)*. Cet animal est de forme élancée; son pelage est d'une couleur générale plus ou moins gris fauve, la nuque et la partie médiane du dos étant un peu plus rougeâtre et le ventre blanchâtre. Sur la nuque et la partie supérieure du corps se dessinent sept ou huit raies longitudinales, noirâtres, étroites et généralement peu accusées. De ces lignes se détachent des bandes transversales, également plus foncées que le fond et s'étendant sur les parties latérales du corps; elles sont moins étroites que les précédentes, mais plus ou moins confuses. Les membres présentent sur leur face externe quatre à six petites bandes transversales noirâtres, généralement bien marquées; on en rencontre également de nettement accusées sur les joues. La queue est longue; elle est jaune fauve en dessus, blanchâtre en dessous avec trois anneaux noirs; elle est terminée par une pointe également noire. La plante des pieds est noire.

Cette espèce vit dans le Soudan oriental, dans la région supérieure du Nil et en Abyssinie; on l'aurait même rencontrée en Palestine. Dernièrement, il a été apporté de Madagascar, pour le compte du Muséum d'histoire naturelle de Bordeaux, par un colon habitant cette

île, une peau de Chat en assez mauvais état (1) et qui présentait les principaux caractères d'une peau de Chat ganté; aussi croyons-nous pouvoir la rapporter à cet animal. Ceci montre que l'aire de distribution de cette espèce s'étend plus au sud qu'on ne l'avait indiqué jusqu'ici.

Séance solennelle du 15 janvier 1906.

CINQUANTENAIRE DE LA SOCIÉTÉ

PRÉSIDENCE DE M. DE NABIAS

Conformément aux décisions prises dans les séances des 20 juillet et 23 novembre 1905, la Société des Sciences physiques et naturelles de Bordeaux a célébré, en une séance solennelle tenue le lundi 15 janvier 1906, dans le grand amphithéâtre de la Faculté des Sciences, le cinquantième anniversaire de sa fondation.

Un volume jubilaire destiné à commémorer cette date et contenant le procès-verbal détaillé de cette séance, ainsi que du banquet qui l'a suivie, sera publié ultérieurement. Il comprendra, comme second fascicule, la Table générale des Matières des Publications de la Société, de 1850 à 1900.

Séance du 25 janvier 1906.

PRÉSIDENCE DE M. LOISEAU

MM. Chavastelon, professeur à l'Université de Clermont-Ferrand, et Hadamard, professeur à la Sorbonne, sont élus membres correspondants.

Sont ensuite élus membres titulaires :

MM. Debrun, chimiste des Douanes, présenté par MM. Gayon Richard; Delval, ingénieur des Tabacs, présenté par MM. Desbrousses

(1) L'état défectueux de cette peau ne nous a pas permis de la faire monter pour la placer en galerie.

et Loiseau; Cavalié, professeur à la Faculté de Médecine, présenté par MM. Jolyet et De Nabias; Boullay, professeur au Lycée, présenté par MM. Barbarin et Duffour.

Sur le siliciure de cuivre et sur les inconvénients de la présence d'impuretés métalliques dans ce corps;

Par M. Em. VIGOUROUX.

Dans une précédente communication [1], nous avons montré que si la limite de combinaison du cuivre et du silicium, dans un cuprosilicium industriel renfermant 20 pour 100 de silicium total au maximum, pouvait ne pas dépasser 10 pour 100 et sembler correspondre à la production d'un composé défini ayant pour formule $SiCu^4$, il était difficile de l'établir, à cause de la présence d'autres siliciures capables d'être attaqués en même temps, et partant de fournir de la silice susceptible d'être considérée comme provenant du silicium combiné avec le cuivre.

Quelle influence peut avoir la *vitesse de refroidissement* d'un mélange fondu de cuivre et de silicium *impur* sur cette limite de siliciuration? Il est évident, d'après nos recherches antérieures, qu'un tel siliciure de cuivre, refroidi brusquement, doit paraître renfermer une quantité de silicium combiné supérieure à celle que contiendrait un produit de composition à peu près identique amené lentement à la température ordinaire, attendu que la solidification brusque ayant entravé la cristallisation de certains siliciures étrangers moins fusibles que le siliciure de cuivre pur, et ces siliciures étrangers étant restés diffusés dans la totalité de la masse solide et s'y trouvant partant plus divisés, leur attaque par l'agent d'analyse et la transformation de leur silicium combiné en silice y devient plus facile.

Bien que nous ayons toujours dosé le silicium et le cuivre sur un même échantillon, l'analyse, dans nos premières opérations, n'a pas été

[1] *Procès-verbaux des séances de la Société des Sciences physiques et naturelles de Bordeaux*, 7 décembre 1905.

satisfaisante; il manquait parfois quelque pour cent, alors qu'un essai qualitatif ne décelait pas d'impuretés dosables. — C'est que nous insolubilisions en présence de l'acide azotique; l'insolubilisation s'y trouvait incomplète, d'où pertes de silice qui passait ensuite à travers le filtre avec la liqueur azotique renfermant le cuivre que l'on transformait en sulfate pour le doser par électrolyse. De plus, une attaque trop énergique de siliciure de cuivre susceptible de contenir quelque impureté métallique, étant capable de dissoudre le siliciure étranger, avait pour effet d'amener à constater que le rapport du cuivre au silicium combiné était généralement un peu inférieur à celui qui serait nécessaire pour constituer $SiCu^4$; en d'autres termes, la proportion de silicium combiné se trouvait toujours un peu trop forte.

L'examen d'un cuivre silicié renfermant 14,4 pour 100 de silicium total a été effectué récemment et ses résultats, publiés à la page 154 des *Comptes rendus des séances de l'Academie des Sciences* du 15 janvier 1906, sont parvenus à notre connaissance le mardi 23 courant.

En consultant notre cahier de laboratoire, nous avons eu la bonne fortune d'y retrouver les traces d'une étude portant sur un lingot d'un siliciure de cuivre renfermant 14 à 15 p. 100 de silicium total, c'est-à-dire correspondant assez exactement à celui étudié dans la note sus-visée, lingot qui avait été dépouillé de son métalloïde libre par ébullition dans une solution de soude à 5 p. 100 et qui avait été successivement lavé à l'eau fluorhydrique, à l'eau distillée, à l'alcool, l'éther, puis séché dans l'hydrogène. Soit A ce siliciure de cuivre qui se dissolvait facilement dans l'acide azotique étendu en abandonnant un petit résidu métallique, cristallin, brillant, résidu insoluble dans l'acide fluorhydrique étendu, mais disparaissant facilement dans l'acide fluorhydrique et dans la potasse en solutions concentrées. Bien que nous l'eussions rejeté comme retenant un peu de fer, nous avons pensé qu'il pourrait y avoir intérêt à en poursuivre l'étude. Les analyses I et II font connaître sa composition; nous donnons, en outre, deux résultats (III et IV) d'un dosage effectué par la même méthode sur un lingot cristallin, soit B, provenant de la fusion de A dans l'hydrogène. Ces deux échantillons présentent ce point de commun que leurs eaux, après précipitation de leur cuivre par électrolyse, renferment du fer, les unes et les autres; ils se différencient analytiquement en ce que A abandonne cet intéressant résidu cristallin, après attaque par l'acide azotique étendu, et que B s'y dissout en totalité.

	Siliciure A		Siliciure B		Calculé
	I	II	III	IV	pour Cu^4Si
Cuivre p. 100.	88,36	88,68	89,13	89,28	89,96
Silicium —	10,72	10,64	9,90	9,73	10,04
Résidu cristallin p. 100 .	0,14	0,14	99,08	99,01	100,00
	99,22	99,46			

Détail des analyses. — Nous croyons devoir exposer notre mode d'analyse dans ses moindres détails, attendu que c'est sur des points de détail, en apparence, que portent nos résultats. Sur A, nous prélevons 0,500 gr. pour I et le même poids pour II, que nous attaquons, au bain-marie, séparément, dans deux capsules, par un quart de litre environ d'acide azotique pur commercial, étendu à 5 p. 100 et renouvelé de temps en temps. L'attaque s'en effectue très facilement, mais, même en prolongeant l'action, elle ne devient jamais complète; on constate toujours la persistance du résidu noir, cristallin, très brillant. Sans nous en préoccuper pour le moment, nous amenons presque à siccité le contenu de chacune des deux capsules, puis nous y ajoutons de l'acide chlorhydrique concentré; nous évaporons complètement au bain-marie, reprenons par le même dernier acide encore concentré, évaporons à siccité une seconde fois en nous entourant de toutes les précautions nécessaires pour insolubiliser complètement les silices et pour faire passer les corps métalliques à l'état de chlorures. Après cette opération, nous faisons agir de nouveau l'acide chlorhydrique étendu qui, tout en laissant les silices, entraîne les chlorures; nous filtrons, incinérons, calcinons et pesons chacune des deux silices. Ces deux substances nous paraissent grisâtres et leur teinte anormale devant être attribuée à la présence du résidu cristallin remarqué précédemment, résidu qui s'est montré aussi réfractaire à l'action de l'acide chlorhydrique, même concentré, qu'à celle de l'acide azotique étendu, nous avons été amené, tout en cherchant à purifier nos deux silices, à essayer de déterminer le poids et la nature de ce faible résidu.

Poids du résidu cristallin. — Comme les proportions des deux corps qui accompagnent chacune des deux silices nous paraissent en quantités trop faibles pour pouvoir être déterminées avec une précision satisfaisante, nous réunissons les deux silices brutes qui les con-

tiennent et dont le poids total vient alors correspondre à 1 gr. de matière primitive. Nous soumettons leur totalité à un lavage rapide à l'acide fluorhydrique commercial distillé, après l'avoir dilué à peu près au quart (ces silices étant calcinées exigent ce degré de concentration pour entrer en dissolution); après leur disparition, nous voyons réapparaître, en suspension dans le liquide, le résidu cristallin antérieur qui avait résisté à l'action de l'acide azotique étendu. Il est rapidement lavé, séché sur filtre, puis porté à la balance avec les cendres de ce dernier; le poids du tout est de 0,0016 gr., ce qui correspond, défalcation faite des 0,0002 gr. de cendres que fournissent moyennement nos filtres, au chiffre de 0,0014 gr. pour le résidu cristallin total, soit 0,14 p. 100 du poids du siliciure A, ou, si l'on veut, 0,0007 gr. pour chacun des 0,500 gr. de I et de II. Nous retranchons ces 0,14 p. 100 de résidu du poids correspondant de la silice brute de I et de II et les nouveaux poids respectifs plus faibles se rapportant à cette silice purifiée sont ceux qui, multipliés par le coefficient susceptible de donner le silicium, nous ont fourni les chiffres 10,72 et 10,64.

NATURE DES 0,0014 GR. DE RÉSIDU CRISTALLIN. — Nous les attaquons, dans un creuset de platine taré, par l'acide fluorhydrique concentré qui les dissout rapidement, surtout à chaud; la solution limpide, soumise à l'évaporation lente, jusqu'à siccité, abandonne une matière rougeâtre qui, portée à la balance après calcination, pèse 0,0010 gr. Nous constatons, à ce moment, que cette substance rougeâtre reste insoluble dans l'acide azotique concentré, même bouillant; qu'elle se dissout, au contraire, facilement dans l'acide chlorhydrique concentré et chaud en donnant un liquide jaune; ce dernier fournit un précipité rouille avec l'ammoniaque et un précipité bleu de Prusse avec le ferrocyanure. — La matière rougeâtre est donc formée de sesquioxyde de fer Fe^2O^3.

Nous avons été conduit à pousser encore plus loin nos investigations, bien que nous ne fussions en présence que d'une très faible quantité de cette matière. Comme nous avions pris la précaution d'en déterminer le poids à l'avance, et que ce poids était de 0,0010 gr., nous nous sommes demandé à quel siliciure de fer le corps cristallin pourrait bien correspondre. Par un calcul fort simple, nous déterminons la quantité de métal contenue dans ce poids de Fe^2O^3, qui est $0{,}0010 \times 0{,}7 = 0{,}0007$ gr. de fer pur. Comme, d'autre part, nous

sommes parti de 0,0014 gr. de résidu cristallin, nous en déduisons facilement que ce dernier renferme la moitié de son poids de fer. Or le corps Si^2Fe renferme la moitié de son poids de fer. Notre intéressant résidu cristallin est donc le bisiliciure de fer Si^2Fe. Nous traitons actuellement un plus grand poids de A, afin d'isoler une plus grande quantité de ce résidu cristallin et d'en pouvoir étudier plus aisément les principales propriétés.

La limite de siliciuration du cuivre correspond bien à $SiCu^4$, mais elle ne peut être établie, dans bien des cas, qu'en tenant compte de l'existence du siliciure de fer. Le siliciure de cuivre peut être facilement préparé par union directe du cuivre et du silicium en proportions indiquées par la formule; afin d'être certain de sa composition, il est de toute nécessité de n'utiliser qu'un silicium dont le degré de pureté et l'absence de fer, en particulier, ont été soigneusement vérifiés. S'il y existe du fer, on le retrouve partie dans le résidu d'attaque par l'acide azotique étendu, à l'état de Si^2Fe, partie dans ce même liquide d'attaque, sous un état encore inconnu à ce jour.

La courbe de fusibilité n'a pas été établie par nous, mais, dans le cours de nos recherches, nous avons rencontré des siliciures de cuivre à teneurs bien inférieures à 10 p. 100 et qui, fondus, apparaissent sillonnés de nombreuses stries cristallines; nous en continuons l'étude.

Nous n'avons pas rencontré dans l'échantillon de siliciure de cuivre que nous venons d'étudier, la variété de silicium cristallisé soluble dans l'acide fluorhydrique; en revanche, nous y avons trouvé le composé Si^2Fe. Peut-être ces deux corps s'excluent-ils mutuellement. Bref, la présence du bisiliciure de fer, possible dans le cuivre silicié, possible dans d'autres métaux également siliciés, peut entraîner à des erreurs d'interprétation que nous croyons utile de signaler à l'attention des chimistes.

Séance du 8 février 1906.

PRÉSIDENCE DE M. LOISEAU

Sur l'argent et le cuivre : variante dans leur préparation; propriétés nouvelles;

Par M. Em. VIGOUROUX

Ayant eu l'occasion de nous servir d'argent et de cuivre purs pour des expériences de recherches, nous avons essayé de les préparer par le procédé suivant qui nous a donné d'excellents résultats.

Argent pur. — Nous prenons le métal démonétisé que nous attaquons par l'acide azotique. Nous séparons le cuivre d'avec l'argent par le procédé classique, qui consiste à évaporer puis à décomposer par la chaleur l'azotate de cuivre. En reprenant par l'eau, l'azotate d'argent se dissout et le cuivre reste à l'état d'oxyde.

L'azotate d'argent ainsi obtenu en solution est précipité à l'état de chlorure d'argent; ce dernier, lavé complètement, est traité comme il suit :

Dans un flacon à large goulot, mal bouché, on verse de l'eau et quelques gouttes d'acide chlorhydrique, on ajoute le chlorure d'argent bien exempt de cuivre et de l'aluminium pur, en fragments. Dès la température ordinaire, le chlorure d'argent est précipité par l'aluminium; on constate en même temps un dégagement de gaz à odeur désagréable. La réaction continue ainsi un certain nombre de jours, le flacon étant conservé à l'abri de la lumière; on obtient un résidu constitué par une substance amorphe gris sale et, dès que tout dégagement gazeux a cessé, on met fin à la réaction, le liquide étant devenu opalin. On retire, à l'aide d'une pince, les fragments d'aluminium non encore attaqués, puis on laisse digérer le résidu grisâtre dans l'acide chlorhydrique étendu afin de dissoudre les particules de métal réducteur qui pourraient encore le souiller. Finalement on lave avec de l'acide chlorhydrique froid de plus en plus étendu, puis avec de l'eau. On sèche à l'étuve.

Le résultat est une poudre métallique, brillante, très pure. Une analyse effectuée sur ce corps nous a permis de constater qu'il ne retenait pas trace d'impureté et que son titre était très voisin de 100.

Cette méthode nous paraît supérieure à celle qui consiste à précipiter l'argent par le fer. L'attaque de ce métal par l'acide chlorhydrique peut donner naissance à un dépôt de substances insolubles (carbone, etc.), qu'il est bien difficile de séparer ensuite d'avec l'argent.

Cuivre pur. — Une opération analogue, effectuée dans le but de préparer du cuivre pur, nous a également fourni d'excellents résultats. Nous attaquons (à chaud) du cuivre en tournure par l'acide chlorhydrique additionné, de temps en temps, d'acide azotique de façon à le transformer en chlorure cuivreux. Nous projetons la liqueur noire dans beaucoup d'eau bouillie et lavons le précipité blanc de chlorure cuivreux avec de l'eau dépouillée d'air. Nous filtrons à l'abri de l'air et séchons à basse température dans un courant de gaz inerte.

Le chlorure cuivreux est alors projeté dans un flacon contenant de l'eau aiguisée d'acide chlorhydrique et dans laquelle plongent des fragments d'aluminium pur. Le cuivre se précipite, comme précédemment, et le précipité recueilli, lavé et séché, est complètement désoxydé en le chauffant dans un courant d'hydrogène. On obtient de même un cuivre très pur, pulvérulent, de couleur saumon, que nous avons pu utiliser pour un grand nombre d'applications.

Propriétés nouvelles de l'argent. — *Action du fer.* — Antérieurement, nous avons fait réagir ces deux métaux par voie aluminothermique, nous avons cherché à contrôler nos résultats en opérant par action directe.

1er essai. — Nous prenons le mélange suivant :

Argent en poudre.	34 grammes.
Fer réduit en poudre . . .	5 —

L'argent provient de la préparation indiquée ci-dessus ; quant au fer, nous avons déjà fait connaître notre mode de production.

Nous introduisons le mélange dans une nacelle en magnésie calcinée contenue elle-même dans un tube en porcelaine parcouru par un courant d'hydrogène et nous le portons au voisinage de 1200° pendant deux ou trois heures.

Nous trouvons un culot allongé, pesant 39,5 grammes ; la partie supérieure est noire et paraît contenir la majeure partie du fer. Pour étudier la solubilité du fer dans l'argent, nous expérimentons sur la partie inférieure, visiblement moins chargé du premier métal et que le fer attire toutefois facilement, puis sur une extrémité du culot qui paraît renfermer un peu de métal attirable et qui, du reste, est insensible à l'action de l'aimant. Nous attaquons l'un et l'autre de ces deux échantillons par l'acide azotique qui les dissout en entier, puis nous précipitons l'argent par l'acide chlorhydrique et dosons le fer dans la liqueur. Le fragment inférieur renferme 12,11 p. 100 de fer, et le fragment latéral n'en renferme même pas des quantités décelables à l'aide du ferrocyanure.

2e essai. — Nous avons pris :

Argent en poudre.	40 grammes.
Fer réduit en poudre . . .	5 —

Le mélange comprimé a été fortement chauffé dans un four susceptible de fournir une température de 1450°. Nous avons constaté les mêmes résultats, à savoir que le fer remonte à la partie supérieure; qu'au-desous on a de l'argent retenant un peu de fer en solution; que dans les couches les plus inférieures l'argent est exempt de fer.

Commission de réforme de la nomenclature myologique;

Par M. J. CHAINE.

Au Congrès international fédératif d'Anatomie qui s'est réuni à Genève au mois d'août 1905, j'ai déposé un vœu tendant à la nomination d'une Commission internationale composée d'anatomistes humains, d'anatomistes vétérinaires et d'anatomistes comparatifs, ayant pour mission d'étudier la réforme et l'unification de la nomenclature myologique, de façon à la rendre applicable à tous les Vertébrés. Après une discussion à laquelle prirent part MM. Lesbre, Spuller, Romiti et Waldeyer, ce vœu fut voté à l'unanimité, et il fut décidé que les délégués des diverses sociétés fédérées nommeraient les membres de cette Commission.

Cette Commission internationale étant sur le point d'être définitivement constituée, le moment semble venu d'établir son programme de travail. Je donne ici un résumé de la proposition que je soumettrai à ce sujet au prochain Congrès des anatomistes qui doit se réunir à Bordeaux en avril 1906.

Je demanderai que le corps des Vertébrés soit, pour cette étude, divisé en ses régions naturelles (tête, tronc, membres), et, lorsque cela sera possible, de subdiviser même ces régions primordiales (cuisse, jambe et pied, par exemple, pour le membre postérieur). A mon avis, on ne devrait passer à l'étude d'une deuxième région suivante, que lorsque il y aura un accord complet entre tous les commissaires pour celle qui l'aura précédée.

Les membres de la Commission se partageront les muscles d'une même région et, dans leur laboratoire, chacun d'eux effectuera le travail de revision proposé sur le lot de travail qui lui sera dévolu; chaque commissaire transmettra ensuite son travail à tous les autres membres qui, s'il y a lieu, lui feront part à leur tour de leurs obser-

vations. De cette façon, la revision de la nomenclature des muscles ne sera pas l'œuvre d'un seul, la nouvelle terminologie aura été longuement discutée par des compétences diverses, puisque la Commission doit se composer d'anatomistes humains, d'anatomistes vétérinaires et d'anatomistes comparatifs, et n'en n'aura par suite que plus de valeur. Enfin, les décisions de la Commission devront être soumises au prochain congrés fédératif avant d'être définitivement adoptées.

L'Urva et ses mœurs;

Par J. KUNSTLER et J. CHAINE.

L'Urva (*Herpestes Urva* Hodgs) est un petit Carnivore voisin de la Mangouste, qui se trouve assez communément en Cochinchine et au Tonkin. Ce petit joli animal s'élève très bien et est susceptible d'être apprivoisé d'une façon à peu près complète. Il vit alors dans les familles et est très aimable, même avec les enfants. Toutefois, à l'époque du rut, son caractère doux se modifie quelquefois un peu. Les Européens qui habitent le Tonkin en font fréquemment un familier de la maison, et il en est qui en rapportent en Europe où il vit parfaitement. Dans ces conditions, il est assez curieux de constater que l'Urva est à peu près inconnu en France quoique on en possède quelques peaux bourrées. Ces peaux, expédiées de l'Indo-Chine, ont perdu certain des caractères les plus saillants de l'espèce par décoloration. Ce petit être est d'une intelligence remarquable et s'adapte parfaitement aux us et coutumes de son maître momentané dont il reconnaît le pas et les allures de fort loin. Mais il conserve aussi, en partie du moins, certaines de ses mœurs primitives, quelquefois d'un piquant intérêt. Il n'y a rien de plus curieux que de le voir casser une noix pour s'emparer de l'amande. Saisissant la noix entre ses deux pattes de devant, il se dresse sur son arrière-train, en écartant les cuisses, et se dandine à la manière d'un ours; il cherche ainsi une pierre ou un petit caillou qui n'est quelquefois guère plus gros que la noix, puis, le visant à travers l'entrebâillement de ses cuisses, il lance par là la noix avec une violence et une précision telle que celle-ci manque bien rarement son but et que généralement elle est brisée en morceaux. Dans le cas où l'opération ne réussit pas du premier coup, elle est recommencée jusqu'à succès complet.

Séance du 22 février 1906.

PRÉSIDENCE DE M. DE NABIAS

Sur la mesure de la fréquence des courants alternatifs;

Par M. CHEVALLIER.

Fréquencemètre Gossart-Chevallier.

La détermination de la fréquence des courants alternatifs présente au point de vue industriel un très grand intérêt, car elle permet de résoudre divers problèmes tels que les suivants : contrôle de la régularité de vitesse des alternateurs en tous les points du réseau qu'ils alimentent, mesure du glissement des moteurs asynchrones, étude de la rapidité de fonctionnement des trembleurs de bobines d'induction, etc...

On trouve dans l'industrie un certain nombre de fréquencemètres; ils sont tous basés sur les phénomènes de *résonance,* c'est-à-dire sur la propriété que possèdent les corps élastiques d'entrer en vibration lorsqu'ils reçoivent de l'extérieur des impulsions rythmiques dont la fréquence correspond à leur propre périodicité.

Le plus connu de ces appareils est celui de Hartmann-Kempf; il est constitué par une série d'anches libres en fer doux devant lesquelles on promène un électro-aimant parcouru par un courant alternatif; l'une des anches entre en résonance et se met à vibrer fortement.

M. Frahm a un peu simplifié cet appareil en utilisant comme lames vibrantes de minces ressorts en acier qui jouissent d'une mobilité extrême et peuvent entrer très facilement en vibration. Il suffit de fixer à côté d'elles un électro-aimant à courant alternatif dont l'armature est solidaire du support des lames, pour que les plus légères trépidations imprimées au socle et aux lames par les vibrations de l'armature fassent vibrer l'une des lames du fréquencemètre.

Enfin M. Weiss a présenté, il y a quelque temps, à la Société française de physique un fréquencemètre constitué par un fil de fer de longueur variable que l'on faisait vibrer, en résonance, devant un électro-aimant à courant alternatif.

Nous ne connaissons que ces trois types de fréquencemètres.

Or, cet hiver, M. Gossart ayant, pour son cours, voulu remplacer dans les expériences de Melde la force vibratoire du diapason par l'action électromagnétique d'un aimant sur le fil parcouru par un courant alternatif, nous avons constaté que nous avions entre les mains un fréquencemètre aussi remarquable par sa sensibilité que par sa simplicité.

En faisant varier successivement la nature du fil métallique, sa disposition et ses dimensions, nous avons pu réaliser le petit appareil robuste et transportable que nous avons l'honneur de présenter aujourd'hui à la Société.

Description du fréquencemètre Gossart-Chevallier. — Considérons un fil métallique parcouru par un courant alternatif, tendu par un ressort et passant entre les mâchoires d'un petit aimant fixe.

Lorsque la fréquence du courant alternatif est égale à la période propre de vibration transversale du fil, les impulsions communiquées au fil par le champ magnétique ajoutent leurs effets et le fil entre aussitôt en résonance.

On peut alors appliquer au fil l'équation classique des vibrations transversales d'une corde et écrire :

$$n = \frac{1}{2rl}\sqrt{\frac{gP}{\pi d}}, \tag{1}$$

ce qui détermine la valeur numérique de n.

Suivant qu'on prend comme variable indépendante la longueur l de la corde ou son poids tenseur P, l'équation générale (1) peut être mise sous l'une ou l'autre des deux formes suivantes :

$$n = \frac{C}{l}, \tag{2}$$

$$n = K\sqrt{P}, \tag{3}$$

C et K étant des constantes.

La seconde méthode paraît plus avantageuse que la première, d'abord parce que l'emploi d'un petit dynamomètre étalonné est fort commode et ensuite parce qu'elle comporte une sensibilité plus grande,

On a, en effet :

$$ndl + ldn = 0,$$

(2bis) $$\frac{dn}{n} = -\frac{dl}{l},$$

et :

$$dn = K\frac{dP}{d\sqrt{P}},$$

(3bis) $$2\frac{dn}{n} = \frac{dP}{P},$$

donc, pour une même variation relative de n, la variation relative $\frac{dP}{P}$ de P est deux fois plus grande que la variation relative $\frac{dl}{l}$ de l.

Lorsque la longueur du fil atteint 60 ou 80 centimètres, il est très aisé de le mettre en vibration sous une charge P assez grande; mais lorsqu'on veut diminuer l afin de rendre le fréquencemètre plus transportable, la charge P diminue tellement que l'appareil perd toute sensibilité.

Après plusieurs essais, nous nous sommes arrêtés aux données suivantes qui permettent de maintenir en vibration, avec 30 périodes par seconde, un fil de 25 centimètres de longueur supportant une charge de 15 grammes.

Le fil est en platine.

Sa densité est :

$$d = 21,45.$$

Son diamètre est :

$$2r = 0,019 \text{ centimètres.}$$

Sa longueur est :

$$l = 25 \text{ centimètres,}$$

et comme l'accélération de la pesanteur est égale à

$$g = 981 \text{ centimètres,}$$

il en résulte pour K la valeur :

$$K = \frac{1}{2rl}\sqrt{\frac{g}{\pi d}} = \frac{3,86}{0,47} = 8,2.$$

Pour simplifier la valeur numérique de K et rendre son expression entière, posons, par exemple :

$$K = 8,$$

ce qui donne :

$$l = \frac{1}{2rK}\sqrt{\frac{g}{\pi d}} = \frac{3,86}{0,152} = 25,4 \text{ centimètres.}$$

La relation (3) devient alors :

(4) $$n = 8\sqrt{P}.$$

On peut construire graphiquement cette relation au moyen de quelques points tels que les suivants :

P = 16	grammes.	n = 32	périodes par seconde.
20,2	—	36	—
26	—	40	—
30,2	—	44	—
36	—	48	—
42,2	—	52	—
49	—	56	—

Lorsque l'appareil sert à mesurer des fréquences comprises entre 40 et 50 périodes par seconde, la tension P est comprise entre 25 et 35 grammes.

S'il est destiné à mesurer des fréquences comprises entre 25 et 30 périodes p. p. s., la tension du dynamomètre ne dépasse pas 10 à 15 grammes, ce qui est un peu faible. Il nous paraît préférable, alors, d'augmenter un peu la longueur du fil métallique et de faire, par exemple :

$$K = 7$$
$$l = 29 \text{ centimètres,}$$

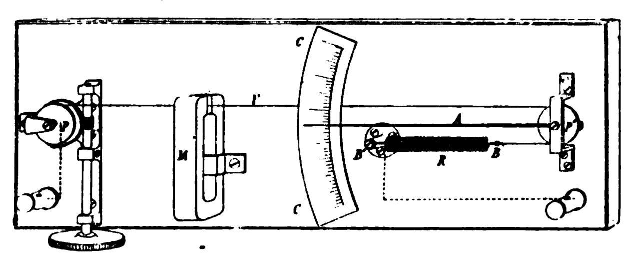
ce qui donne :

	P = 13 grammes	pour n = 25 p. p. s.	
et	19 —	— 30 —	

La figure ci-jointe montre comment nous avons disposé l'appareil.

Le fil de platine F s'enroule dans la gorge de deux poulies P et P' de 20 millimètres de diamètre et est tendu par un ressort en fil de laiton écroui de 0,6 millimètres de diamètre servant de dynamomètre.

Au moyen d'une vis tangente V, commandée par un petit volant, on peut faire tourner la poulie P et modifier à volonté la tension du fil F.



Une aiguille A, solidaire de la poulie P', se meut devant un cadran CC et si, au moyen d'une petite cheville, on empêche le fil métallique de glisser sur la poulie P', la rotation de A sera bien proportionnelle au déplacement de l'extrémité mobile B du dynamomètre R.

Enfin un aimant en fer à cheval M est fixé contre la planchette de l'appareil, et il suffit de le déplacer pour faire varier à volonté l'amplitude des vibrations du fil F.

Pour se servir du fréquencemètre, on peut soit l'intercaler directement dans le circuit parcouru par le courant alternatif, soit le monter en dérivation entre les pôles du courant.

Comme il est prudent de limiter à une valeur d'environ 0,1 ampère l'intensité du courant qui parcourt le fil F afin d'éviter son échauffement, il faut, en général, soit le shunter avec un bout de fil dans le premier cas, soit le monter en tension avec une résistance auxiliaire (lampe à incandescence) dans le second cas.

Sur un nouveau mode de préparation du siliciure de cobalt;

Par M. Em. VIGOUROUX.

Dans une précédente communication (1), nous avons publié que des essais effectués en faisant agir le chlorure de silicium sur des

(1) Em. Vigouroux, Action du chlorure de silicium sur le fer (*Comptes rendus*, t. CXLI, 20 novembre 1905, p. 828, et Société des Sciences physiques et naturelles de Bordeaux, 13 avril 1905).

métaux autres que le fer nous avaient amené à rechercher les conditions de formation du corps Fe^2Si, les résultats obtenus avec le fer et avec la plupart des métaux de cette famille étant jusqu'ici comparables, au point de vue de la production de leurs siliciures. Un de nos premiers métaux étudiés était, en effet, le cobalt qui, avec le chlorure indiqué, avait fourni le composé Co^2Si. Ces deux siliciures, qui se rapprochent par leur mode de formation, leurs formules et de nombreuses propriétés, se différencient nettement lorsqu'on envisage leur caractère magnétique, le siliciure de cobalt n'étant pas sensible à l'action de l'aimant, tandis que celui de fer est facilement attirable, ainsi que l'a constaté M. H. Moissan (1) sur le composé préparé avec du fer et du silicium libre, de même que nous l'avons remarqué plus tard sur le corps de composition identique formé par nous à l'aide de ce métal et du chlorure de silicium.

Le mode opératoire est celui que nous avons indiqué dans l'exposé de notre travail antérieur. Un courant d'hydrogène, parcourant l'ensemble de l'appareil chauffé, balaie l'humidité qui peut s'y trouver; puis le chlorure de silicium (contenu dans la cornue dont le fond est recouvert d'aluminium en limaille capable de le débarrasser de la petite quantité d'acide chlorhydrique susceptible de le souiller), dirigé par distillation dans le tube en porcelaine fortement chauffé, passe sur le métal qu'il attaque et vient se condenser finalement à l'intérieur de récipients refroidis. Après quelques heures de marche, le tube étant progressivement porté à la température maxima que peut donner notre four, température insuffisante pour le ramollir, mais suffisante, croyons-nous, pour lui permettre d'atteindre 1200° à 1300°, l'appareil est démonté et le lingot examiné. Nous provoquons ainsi une série d'actions énergiques et nous mettons fin à nos expériences lorsque la diminution de poids de notre lingot n'est plus appréciable.

Première action. — Nous partons de 40 à 45 grammes de cobalt en poudre très pur, très fortement magnétique, et nous le chauffons sur une nacelle en porcelaine dans le courant de chlorure de silicium ; le métal est transformé jusque vers le milieu de son récipient, du

(1) H. Moissan, Action du silicium sur le fer, le chrome et l'argent (*Comptes rendus*, t. CXXI, 1895, p. 621).

côté de l'arrivée des vapeurs; sa perte de poids est peu sensible, sa fusion nulle.

Deuxième action. — Le métal à moitié transformé, grossièrement pulvérisé, est soumis à une nouvelle attaque, dans les mêmes conditions; sa siliciuration est accomplie d'une façon plus régulière, il est devenu pâteux et ne pèse plus que 35 grammes environ.

Troisième action. — Ce lingot est encore fragmenté et remis en présence du chlorure de silicium, toujours dans la même nacelle: une nouvelle quantité de chlorure bleu de cobalt apparaît; le culot est fondu, à surface striée; son poids n'est guère supérieur à 30 grammes.

Quatrième action. — Ce culot concassé subit une nouvelle attaque: nous le trouvons encore fondu, après refroidissement, très homogène, très cassant, très cristallin; il pèse exactement 30 grammes.

Cinquième action. — Le chlorure de silicium passe sur le produit précédent, également concassé, sans former de chlorure de cobalt en quantité appréciable, et, après refroidissement, nous constatons que l'alliage n'a pas subi de fusion, mais les grains sont plus brillants; leur poids total est resté sensiblement le même.

Sixième action. — La fusion n'a pas eu lieu, même en chauffant longtemps à la température maxima du four, l'alliage étant maintenu dans un courant d'hydrogène après le passage du chlorure de silicium. Le résidu métallique a conservé son aspect cristallin et s'est maintenu au poids constant de 30 grammes.

Pour analyser ce cobaltosilicium, nous le soumettons à l'action de l'acide azotique chaud et, cette dernière nous paraissant lente, nous l'activons par l'addition de quelques gouttes d'acide chlorhydrique. Lorsque l'attaque est complète, nous insolubilisons, reprenons par l'acide chlorhydrique, filtrons et pesons la silice avant et après sa destruction par l'acide fluorhydrique. Le résidu qu'il abandonne est ajouté à la liqueur de cobalt que nous dosons par électrolyse à l'état de sulfate ammoniacal.

Résultats.

	TROUVÉ I	TROUVÉ II	CALCULÉ pour Co^2Si
Cobalt pour 100. .	79,95	80,05	80,81
Silicium.	19,70	19,81	19,19
	99,65	99,86	100,00

Ses propriétés sont celles que nous avons reconnues au siliciure de même composition, préparé par les méthodes antérieurement indiquées; sa densité a été trouvée de 7,28 à la température de zéro; son action sur le barreau aimanté n'est pas sensible et, parmi les liquides acides, il n'y a guère que l'acide fluorhydrique et les eaux régales chlorhydrique ou fluorhydrique qui l'attaquent complètement.

Conclusions. — 1° A température élevée, le chlorure de silicium est réduit par le cobalt avec formation de chlorure métallique qui se volatilise et d'un cobaltosilicium qui reste; 2° vers 1200°-1300° l'action cesse, c'est-à-dire que la saturation est atteinte, lorsque l'alliage renferme 19 à 20 p. 100 de silicium combiné; 3° cette limite de siliciuration correspond à la formule du composé Co^2Si.

A propos du dosage de l'acide tartrique industriel;

Par M. P. CARLES.

I

Si la France est le premier pays viticole du monde, ce n'est pas seulement à cause de la qualité et de la quantité de ses vins, c'est aussi à cause des dérivés tartriques de ces mêmes vins. Le fait est si bien vrai, que les espèces chimiques que l'on retire de ces dérivés occupent le sixième rang parmi nos produits chimiques d'exportation. Ces espèces chimiques sont : le bitartrate de potasse, le tartrate de chaux et l'acide tartrique. Les lies et les tartres dont on les extrait ont une valeur marchande proportionnelle soit au degré du bitartrate de potasse qu'elles contiennent, soit à celui de l'acide tartrique total. Quand ils ne contiennent que le sel potassique, on les soumet à des essais chimiques

spéciaux qui séparent le bitartrate potassique à l'état pur. Mais dès que le tartrate de chaux a une place importante dans le mélange, on est obligé de recourir à d'autres méthodes qui séparent l'acide tartrique total sous une seule et même combinaison chimique, le bitartrate de potasse ou le tartrate de chaux purs.

A ce sujet, un négociant a fait l'expérience suivante : Ayant à acheter un gros lot de matières tartreuses mixtes, — par ce mot nous entendons formées à la fois de tartrate de chaux et de bitartrate de potasse, — il a échantillonné le tout avec les précautions requises en pareil cas (1), et de cet échantillon il a fait six parts semblables, portant les numéros de 1 à 6. Deux ont été envoyées à M. X..., chimiste tartrier italien ; deux autres à M. Y..., chimiste tartrier français, et les deux dernières à M. Z..., autre chimiste tartrier français.

Chacun des trois, ignorant la similitude des deux paquets, a indiqué le même rendement pour les deux échantillons qu'il a analysés, ce qui constitue un succès pour tous. Mais entre X... et Y..., il y avait une différence de près de 2°, et entre Y... et Z..., une différence à peu près égale ; de telle sorte que, entre les chiffres de X... et Z..., il y avait un écart de près de 4°. Les personnes au courant de la valeur marchande de ces matières ne pourront s'empêcher d'être émues à la lecture de pareils résultats, surtout quand elles songeront, ainsi qu'il a été dit, qu'il s'agissait d'un gros lot de marchandises.

Quelles peuvent être les causes de ce désaccord ? Pour les pressentir, nous allons passer en revue les temps d'opération les plus aléatoires de la méthode Goldemberg et Géromon (2), qui avait été imposée aux trois experts.

Finesse de la poudre. — Il est des cas où elle doit être prise en sérieuse considération : c'est lorsqu'il s'agit de lies dites gommeuses ou, plus correctement, pectineuses, c'est-à-dire riches en matières pectiques. Ces lies, communes parmi les vins blancs de raisins surmûris, se rencontrent aussi parmi les vins rouges des contrées du Midi spécialement. Quand elles sont bien sèches, ces lies affectent une consistance de corne et réclament plusieurs passages successifs au moulin

(1) Voir à ce sujet : *les Dérivés tartriques du vin*, par le Dr P. Carles, 3e édit., p. 75. Feret et fils, éditeurs, Bordeaux.

(2) Voir même traité, pp. 117 à 125.

jusqu'à réduction à l'état impalpable. Ce n'est, en effet, qu'alors qu'elles peuvent permettre à l'eau chlorhydrique de dissoudre et d'entraîner les combinaisons tartriques qu'elles contiennent.

ACIDE CHLORHYDRIQUE. — Les différences de densité de l'acide employé ne sont guère inquiétantes ici, vu que les tartrates réduits en poudre *très fine* sont aisément solubles dans l'acide, surtout très étendu.

JAUGEAGE. — L'auteur de la méthode ayant eu soin de recommander de s'assurer que la mesure de 50 centimètres cubes est bien la moitié de celle de 100 centimètres cubes, volume que l'on donne à la dissolution chlorhydrique, il est probable que nul n'oublie cette vérification.

TRANSFORMATION DU TARTRATE DE CHAUX EN TARTRATE NEUTRE DE POTASSE. — C'est là, à notre sens, un des points les plus sujets à erreur. Lorsque, en effet, selon l'usage ordinaire, on verse le carbonate de potasse dans la liqueur chlorhydrique, il y a souvent précipitation des sels de chaux, et cette précipitation est d'autant plus rapide et abondante, que le tartrate de chaux occupe plus de place dans le mélange. Or, quoique, à notre instigation, M. Goldemberg ait recommandé, en 1898, de s'assurer que le liquide *reste alcalin jusqu'à la fin*, rien n'indique *de façon précise*, au bout des dix minutes d'ébullition, que la conversion du tartrate de chaux en tartrate potassique est complète. Voilà pourquoi, quand la matière première est riche en tartrate de chaux, si on met le précipité lavé au contact de l'acide acétique, on constate qu'il y a toujours une part qui ne se dissout pas, et que c'est bien là du tartrate de chaux (1).

C'est pour remédier à cet état de choses que nous avons proposé de verser non le carbonate de potasse dans la solution chlorhydrique, mais de faire l'inverse, lentement et à froid, puis de faire bouillir vingt-cinq minutes au lieu de dix.

Cette modification présente l'avantage suivant :

1° Dès les premières affusions de liqueur acide, le carbonate de potasse est transformé en bicarbonate ;

2° Ce bicarbonate ne précipite pas les sels de chaux; si bien qu'au

(1) Voir *Dérivés tartriques du vin*, pp. 121, 123, 124.

moment de l'introduction des dernières gouttes acides, tout est encore généralement en dissolution;

3° En chauffant ce liquide, sans cesser d'agiter à la main, les bicarbonates se dissocient, le gaz carbonique se dégage avec la vitesse que l'on veut; et des sels de chaux qui se séparent à l'ébullition, nulle parcelle n'échappe à l'action du carbonate alcalin;

4° Ces parcelles sont si ténues, que l'ébullition a lieu tranquillement jusqu'à la fin et sans aucun de ces soubresauts inquiétants qui se manifestent quand on procède comme plus haut;

5° Enfin, la conversion du tartrate de chaux est complète, comme chacun peut le vérifier, ainsi qu'il a été dit.

Transformation du bitartrate. — La séparation du tartrate neutre de potasse, les lavages, l'évaporation à point de la liqueur et la transformation du tartrate neutre en bitartrate par l'acide acétique ne comportent aucune cause sérieuse d'erreur.

Lavage du bitartrate. — Les uns pratiquent par dilution dans la capsule même les dix à douze lavages à l'alcool nécessaires pour enlever l'acide acétique adhérent et ne passent le précipité sur le papier conique qu'à la fin. D'autres préfèrent opérer l'ensemble de ces lavages sur le filtre même par lixiviation. Nous avons toujours considéré le premier mode comme plus sûr; car, lorsque la matière est gommeuse ou pectineuse, l'alcool passe sans pénétrer au centre du cône qui conserve alors son acide acétique, ce qui majore les résultats.

Dissolution du bitartrate. — L'auteur dit de le passer dans un gobelet ou vase conique et de l'y dissoudre avec l'eau chaude du rinçage de la capsule; mais il nous semble plus prudent de le replacer dans sa capsule originelle où l'on n'a pas à craindre l'action de l'alcalinité du verre, à moins que ces verres n'aient longtemps bouilli avec l'eau chlorhydrique, ainsi qu'il est bon de le faire, quand on les réserve à ces essais tartriques.

Solution alcaline titrée. — Tout le mode est d'accord pour ne la composer qu'avec de la soude exempte de carbonate; mais il ne faudrait pas oublier qu'à notre instigation encore, M. Goldemberg a recommandé de se servir, pour la titrer, de bitartrate pur et non d'acide

oxalique ou sulfurique exactement titrés eux-mêmes (1), comme on le faisait en général il y a quinze ans à peine.

Bitartrate de potasse pur étalon. — Nous affirmons qu'il n'est pas aussi aisé qu'on le pense d'obtenir un sel qui mérite bien ce nom et dont la pureté est ici cependant d'importance majeure. On nous a dit y arriver en faisant digérer de la crème de tartre riche, réduite en poudre très fine, dans de l'eau chlorhydrique et lavant ensuite à l'eau distillée. Mais nous avouons humblement qu'en employant 500 d'eau chlorhydrique au 1 1/0 pour purifier 400 de crème de tartre riche par deux digestions, et en lavant ensuite avec deux litres d'eau, nous n'avons pu obtenir, malgré une perte de 20 p. 100, qu'un bitartrate à 99,35 p. 100. Nous croyons donc urgent de préparer ce bitartrate étalon par synthèse, ainsi qu'il suit :

Dans un litre d'eau distillée, on fait dissoudre à chaud 100 d'acide tartrique; on filtre et on divise en deux parties égales. Dans l'une d'elles bouillante, on ajoute une solution faite à froid de carbonate de potasse pur dans l'eau distillée et filtrée, jusqu'à cessation d'effervescence. Puis on met par-dessus l'acide tartrique tenu en réserve, lentement et sans cesser d'agiter avec une spatule de verre. On laisse refroidir, on décante et on lave le dépôt à l'eau distillée chaude. Ce produit desséché est pur, mais il est hygroscopique.

Pour y remédier, on le fait redissoudre dans l'eau distillée bien bouillante et on décante la solution dans d'autres capsules de porcelaine. Le lendemain on sépare les eaux mères, on lave à l'eau distillée, on égoutte et, après avoir écrasé les plus gros cristaux, on sèche jusqu'à poids constant au bain-marie.

Voilà un étalon bien sûr et qui mérite confiance pour titrer la liqueur sodique.

Burettes. — Il y a longtemps que nous avons dit, avec d'autres, combien il fallait se méfier des instruments jaugés du commerce. Les burettes sont du nombre. Aussi est-il indispensable de consacrer toujours les mêmes à la fois : 1° au titrage de la liqueur sodique, et 2° au titrage du bitartrate séparé du Goldemberg. Quand on songe aux différences que produisent sur la valeur d'un wagon de marchandises

(1) Voir *Dérivés tartriques*, p. 123 à 125.

quelques dixièmes de degré de cet instrument, on trouve que cette précaution mérite d'être prise en considération.

Indicateurs. — Goldemberg préconise le papier de tournesol sensible; d'autres trouvent que la phénol-phtaléine indique plus sûrement la limite de la saturation. Nous sommes de ces derniers, mais à la condition absolue, comme avec tous les témoins du reste, d'opérer avec le bitartrate inconnu de la même façon qu'avec le bitartrate pur étalon, c'est-à-dire autant que possible avec les mêmes poids de matière, un même volume d'eau, chauffée à la même température, et avec un nombre égal de gouttes d'indicateur.

Telles sont les observations que nous avons notées durant une longue pratique de cette méthode de dosage de l'acide tartrique dans les matières tartreuses du commerce. Elle mérite assurément, sauf quelques exceptions (1), que l'on considère comme conformes à la vérité les résultats qu'elle donne; mais les détails ci-dessus disent hautement qu'il est nécessaire pour cela de l'avoir longtemps mise en usage; car, on vient de le voir, elle comporte des causes d'erreur dans les deux sens.

Séance du 22 mars 1906.

PRÉSIDENCE DE M. DE NABIAS

Étude calorimétrique de la colophane. I. Généralités, méthode;

Par MM. M. VÈZES et R. BRÉDON.

1. — Lorsque, dans l'établissement du devis d'une usine de produits résineux, on veut prévoir la dépense de combustible que nécessitera le fonctionnement de cette usine, on est amené à calculer les quantités de chaleur mises en jeu dans les diverses opérations industrielles qui doivent s'y effectuer, et l'on ne tarde pas à s'apercevoir de l'existence d'une sérieuse lacune dans les données numériques nécessaires pour un tel calcul. Trois corps, en effet, interviennent dans ces

(1) Voir *Dérivés tartriques*, p. 83.

opérations : l'essence de térébenthine, l'eau et la colophane ; et si les deux premiers de ces corps, grâce aux recherches de Regnault, sont actuellement bien connus au point de vue calorimétrique, il est loin d'en être de même pour le troisième. La seule donnée calorimétrique que nous possédions sur la colophane est, en effet, celle que fournit l'ouvrage classique de M. Dromart (E. Dromart, *Traité théorique et pratique de la recherche, du travail et de l'exploitation commerciale des matières résineuses provenant du pin maritime.* Paris, Lacroix, 1865). Cet auteur admet pour la chaleur spécifique moyenne de la colophane, entre 40° et 140°, le nombre 0,46. Cette indication, n'étant accompagnée d'aucun renseignement sur les expériences desquelles cette donnée aurait été déduite, ne peut évidemment être admise qu'à titre provisoire et sous bénéfice d'inventaire ; de sorte qu'il nous a paru utile d'entreprendre une série de recherches ayant pour but, non seulement de contrôler cette donnée unique, mais encore et surtout de la remplacer par une série détaillée de nombres relatifs aux diverses températures réalisées dans les appareils en usage dans les usines landaises.

Il est très peu vraisemblable, en effet, que la chaleur spécifique de la colophane soit la même à toute température comprise entre 40° et 140° : la variation d'état physique qu'elle subit entre ces limites de température, passant progressivement de l'état de solide cassant à celui de liquide visqueux, suffit à faire prévoir une variation sensible de sa chaleur spécifique. En outre, les limites de température envisagées par M. Dromart sont trop étroites : il est extrêmement rare que la température finale réalisée dans les alambics à gemme ou à térébenthine, à la fin d'une distillation, ne dépasse pas 140° ; d'autre part, la température initiale des barriques de gemme, au moment où on les vide soit dans l'appareil à préparation, dans le cas où l'on fait de la térébenthine, soit dans l'alambic, dans le cas où l'on distille à cru, est toujours inférieure à 40°. Pour toutes ces raisons, nous avons cru devoir étendre nos mesures aussi loin que nous l'a permis le mode opératoire employé, c'est-à-dire de 0° à 170° ; ces limites sont pratiquement suffisantes, car les industriels landais n'ont jamais, pendant la saison où fonctionnent leurs usines, à travailler des matières refroidies au-dessous de 0°, et leurs distillations, pourvu qu'elles soient bien conduites, ne doivent jamais dépasser — ni même atteindre — la température de 170°.

II. — Le choix de la méthode à employer dans ces recherches a donné lieu à de nombreuses difficultés et à des tâtonnements prolongés.

En effet, la colophane conduit très mal la chaleur : un bloc de colophane, immergé dans un liquide tel que l'eau et dont la surface se trouve par conséquent en équilibre de température avec celle-ci, peut conserver pendant longtemps en son centre une température très notablement différente. Par exemple, nous avons immergé dans un calorimètre, contenant 500 cc. d'eau à la température initiale de 10°84, une bouteille en platine contenant environ 38 gr. de colophane fondue, au centre de laquelle se trouvait le réservoir d'un thermomètre ; la température initiale de la bouteille et de son contenu étant de 85°, il a fallu 15 minutes pour que la température du thermomètre intérieur fût descendue à 35° ; l'expérience a été alors interrompue, mais il est évident qu'il eût fallu plusieurs heures pour parvenir à l'équilibre de température entre le centre de la masse de colophane et l'eau du calorimètre. On voit par là que la méthode des mélanges est inapplicable à la colophane : si l'on ne termine l'expérience que lorsque l'équilibre de température est atteint, la correction de refroidissement prend, vu la durée considérable de l'opération, une importance telle qu'il n'y a plus lieu d'accorder aucune confiance au résultat obtenu ; si on l'interrompt plus tôt, de manière à réduire la correction de refroidissement, l'impossibilité d'agiter le contenu visqueux ou solide de la bouteille ne permet pas de connaître avec certitude la température finale de la totalité de son contenu.

La méthode du refroidissement, que nous avons essayé ensuite d'appliquer à la colophane, ne donne pas de meilleurs résultats, et la raison en est la même : c'est l'impossibilité de réaliser, au moment où se termine l'expérience, une température uniforme et connue dans toutes les parties du bloc de colophane employé. L'expérience ci-après est particulièrement instructive à cet égard. De la colophane a été fondue dans un vase de Bohême cylindrique, dans lequel elle occupait une hauteur de 6 centimètres avec un diamètre de 5 centimètres ; deux thermomètres y ont été plongés, l'un dans l'axe du cylindre (le réservoir occupant le centre du bloc de colophane fondue), l'autre à la même hauteur, mais latéralement (le réservoir se trouvant presque au contact de la paroi latérale du vase de Bohême). Le tout, ayant été chauffé dans une étuve bien réglée pendant un temps suffisant pour que l'équilibre de température fût établi, a été abandonné ensuite

au refroidissement : la lecture comparée des deux thermomètres a donné les résultats suivants :

TEMPS	Thermomètre central	Thermomètre latéral	DIFFÉRENCE
minutes	°	°	°
0	113,0	113,0	0,0
2	113,0	98,2	14,8
4	112,5	89,7	22,8
6	111,2	83,2	28,0
8	109,5	78,0	31,5
10	107,7	74,0	33,7
12	105,7	70,0	35,7
14	104,0	66,7	37,3
16	102,0	63,7	38,3
18	100,0	61,0	39,0
20	98,0	58,7	39,3
22	96,2	56,5	39,7

Nous avons essayé également une méthode calorimétrique toute différente et alors inédite, qui, par une heureuse rencontre, a fait l'objet, peu de temps après(1) et d'une façon tout à fait indépendante de nos propres recherches, d'une publication de MM. P. Th. Müller et C. Fuchs (*Bulletin de la Société chimique*, t. XXXIII, p. 677). Elle consistait à échauffer un bloc de colophane au moyen d'une spirale d'un fil fin de platine, noyée dans l'intérieur de ce bloc, répartie aussi régulièrement que possible dans sa masse, et que parcourait pendant un temps donné un courant électrique constant. L'appareil était taré par une expérience semblable, faite au moyen de la même spirale immergée dans un poids connu d'eau distillée; la mesure des températures initiale et finale de cette eau permettait de calculer le nombre de calories fournies par le courant; et l'on déterminait de même la variation de température que ce nombre de calories provoquait dans le bloc de colophane, dont le poids avait été préalablement déterminé. Imaginée

(1) Nos recherches par cette méthode ont été faites en janvier 1905, mais sont restées inédites jusqu'à ce jour; la communication de MM. Müller et Fuchs a été faite à la Société chimique (section de Nancy) le 17 mai 1905, et publiée dans le *Bulletin* paru le 20 juin 1905. La priorité de publication appartient donc sans conteste à nos confrères de Nancy.

dans le but de remédier à la mauvaise conductibilité de la colophane en disséminant le plus possible la source de chaleur dans sa masse, cette méthode n'a pas donné les résultats que nous en attendions, cette dissémination étant, malgré tout, insuffisante; la colophane fondait, se volatilisait même au contact de la spirale chauffante, tandis qu'elle restait solide quelques millimètres plus loin. Par cette méthode, pas plus que par les deux précédentes, il ne nous a donc point été possible de parvenir à un état final thermiquement homogène et bien défini.

III. — La seule méthode qui nous ait permis de satisfaire à cette condition essentielle de toute mesure calorimétrique est la méthode de Bunsen, ou méthode du calorimètre à glace. Comme on le sait, elle consiste à placer le corps étudié, préalablement porté à une température uniforme et connue, dans un moufle de verre entouré d'un manchon de glace, et à mesurer la quantité de chaleur que cède ce corps à la glace, pour se mettre en équilibre de température avec elle, par la diminution de volume qui résulte de la fusion partielle du manchon. Tout l'appareil étant constamment entouré de glace fondante, l'expérience peut se prolonger longtemps sans nécessiter de correction analogue à la correction de refroidissement de la méthode des mélanges, et dont l'incertitude croisse avec sa durée; il devient possible ici, et ici seulement, de laisser l'opération se poursuivre jusqu'à ce que le bloc de colophane soit tout entier à la température de 0°.

Dans l'appareil original de Bunsen (*Ann. de Poggendorff*, t. 141, p. 1, 1870), la variation de volume, qui mesure la quantité de chaleur cédée par le corps en se refroidissant de sa température initiale jusqu'à 0°, se détermine par l'observation du déplacement, dans un tube fin et bien calibré, de l'extrémité d'une colonne de mercure. Dans l'appareil analogue récemment modifié par M. Crémieu (Société française de Physique, séance du 6 janvier 1905), on l'apprécie en comptant le nombre de gouttes de mercure qui tombent d'un orifice effilé dans une cuve à eau exactement remplie et interrompant la colonne mercurielle. Nous avons trouvé plus commode et plus précis à la fois de faire plonger dans une petite capsule contenant du mercure l'extrémité effilée du tube qui termine l'appareil et contient la colonne mercurielle. A la condition qu'aucune bulle d'air ne vienne interrompre

la continuité de cette colonne depuis le mercure de la capsule jusqu'à l'eau en partie congelée du calorimètre, toute variation de volume de cette eau, et par suite tout échange calorifique entre cette eau et le corps placé à l'intérieur du moufle, se traduira par une variation de poids de la capsule et de son contenu : ce poids diminuera par l'effet d'une contraction de la masse aqueuse, c'est-à-dire d'une fusion partielle du manchon, un certain nombre de calories lui étant fournies par le contenu du moufle; il augmentera au contraire si le contenu du moufle absorbe de la chaleur. La grande densité du mercure assure à ces mesures une grande sensibilité; le tarage de notre appareil, par l'introduction dans le moufle de poids connus d'eau distillée à température connue[1], nous a donné les résultats suivants :

POIDS de l'eau ϖ	TEMPÉRATURE initiale de l'eau t	POIDS de mercure déplacé P	VALEUR DE LA CALORIE en milligrammes de mercure $\frac{1000\,P}{\varpi t}$
	°	gr.	
25 gr.	12,38	4,791	15,48
25 —	12,46	4,800	15,40
25 —	11,64	4,540	15,60
25 —	11,50	4,461	15,52
25 —	11,57	4,486	15,51
25 —	10,75	4,191	15,60
25 —	10,85	4,218	15,55
25 —	10,80	4,177	15,51
25 —	11,36	4,426	15,59

La valeur admise pour le poids de mercure dont le déplacement correspond à une calorie est la moyenne des nombres de la dernière colonne, soit 15,53 milligrammes de mercure, nombre concordant

(1) Dans cette série de mesures, la quantité d'eau employée était déterminée non par pesée, mais par mesure de volume; on sait en effet que, tant que l'on ne dépasse pas 20°, la diminution que subit la densité de l'eau, lorsque la température s'élève, est sensiblement compensée par le léger accroissement de sa chaleur spécifique vraie. Ces mesures de volume étaient faites au moyen d'une pipette de Baudin, à écoulement libre vertical, soigneusement contrôlée. La mesure de la température initiale de l'eau était faite au moyen d'un thermomètre en verre vert de Baudin gradué en dixièmes de degré de — 10° à + 32°, et dont le zéro avait été l'objet d'une vérification récente.

sensiblement avec la valeur théorique qui se déduit par un calcul simple (1) des données de Bunsen *(loc. cit.)* sur les densités relatives de la glace et de l'eau à 0°, de celles de Person (*Ann. de Ch. et Phys.*, 3e série, t. XXI, p. 295, 1847) sur la chaleur latente de fusion de la glace, et de celles de Broch (*Trav. et Mém. du Bur. int. des Poids et Mesures*, t. II, p. 1, 1883) sur la densité du mercure.

Théoriquement, la colonne mercurielle, immobile avant l'introduction du corps dans le moufle, doit redevenir immobile lorsque ce corps est entièrement ramené à la température de zéro. Deux pesées de la capsule, séparées par un intervalle d'au moins un quart d'heure, doivent donc donner le même résultat; cette épreuve, faite avant l'expérience, indique que l'appareil est en équilibre thermique et prêt pour une mesure correcte; faite après l'expérience, elle montre que celle-ci est bien terminée. En fait, il en a été ainsi dans la majeure partie des expériences dont les résultats sont relatés ci-après; et nous avons constaté que, avec le poids (3 à 4 grammes) de colophane que nous mettions en œuvre, une durée d'une demi-heure était suffisante pour que l'équilibre thermique fût rétabli. Dans quelques cas seulement, ne pouvant immobiliser complètement le mercure, nous avons fait l'expérience tout de même, mais en tenant compte du léger mouvement de la colonne mercurielle : nous la faisions alors durer une demi-heure, en corrigeant le résultat observé au moyen de la quantité de mercure qui se serait spontanément déplacée pendant ce même temps, cette quantité étant calculée au moyen des nombres trouvés dans les deux épreuves antérieure et postérieure.

Pour faciliter l'établissement de l'équilibre thermique entre le corps introduit dans le moufle et le manchon de glace du calorimètre, il est avantageux que le moufle contienne un liquide dans lequel le corps soit complètement immergé, et qui doit être tout entier à la tempéra-

(1) Volume d'un gramme de glace à 0° (Bunsen) : 1,09082 cc.
Volume d'un gramme d'eau à 0° (Bunsen) : 1,00012 cc.

L'accroissement de volume dû à la solidification d'un gramme d'eau à 0° est donc de 0,09070 cc. Cette solidification dégageant 79,25 calories (Person), une calorie correspond à une variation de volume de $\frac{0,09070}{79,25} = 0,0011445$ cc.

La densité du mercure à 15° (température moyenne de la capsule et de son contenu) étant 13,5586, cette variation se traduit, à l'extrémité effilée du tube qui termine l'appareil, par le déplacement d'un poids de mercure égal à

$$0,0011445 \times 13,5586 = 0,01552 \text{ gr.} = 15,52 \text{ mgr.}$$

ture de 0° lorsque l'expérience va commencer et lorsqu'elle est terminée. Nous avons employé, dans ce but, de l'eau distillée pour les expériences faites au-dessous de 75° environ, de l'huile de vaseline pour les expériences faites au-dessus de cette température. Cette huile de vaseline commençait à émettre des vapeurs au moment de l'immersion du corps, lorsque celui-ci était à une température initiale de 170°; c'est cette circonstance qui nous a fait limiter nos expériences à cette température.

Dans les expériences faites à froid (au-dessous de 30° environ), le corps immergé dans le liquide dont il vient d'être parlé était simplement un bloc de colophane, suspendu à un fil très fin (dont la capacité calorifique pouvait être négligée). Pour les expériences faites à température plus élevée, le bloc de colophane était préalablement fondu dans un tube mince; enfin, la nécessité de mettre ce bloc à l'abri de l'air pour éviter, lorsque sa température atteint et dépasse 100°, qu'il ne se colore par oxydation et même qu'il ne commence à distiller, nous a conduits à fermer à la lampe le tube qui le contenait. Grâce à un peu de mercure qui en garnissait le fond, ce tube fermé, avec son contenu de colophane fondue, constituait un ensemble assez lourd (une dizaine de grammes) pour tomber au fond du moufle et se trouver totalement immergé dans l'huile de vaseline. Lors de la confection de chacun de ces tubes, son poids était exactement déterminé, ainsi que ceux de la colophane et du mercure qu'il contenait; on avait ainsi les éléments nécessaires pour déduire de la quantité de chaleur mesurée celle que cèdent au manchon de glace le verre et le mercure du tube (1), et pour calculer, par conséquent, la quantité de chaleur cédée par l'unité de poids de la colophane employée.

Pour porter le corps expérimenté (bloc de colophane ou tube fermé) à la température initiale choisie, nous avons employé une étuve en cuivre, à double paroi remplie d'huile de vaseline. Cette étuve était chauffée à température constante (à moins d'un quart de degré) par un fourneau à gaz alimenté par l'intermédiaire d'un régulateur de pression (système Moitessier) suivi d'un régulateur de température (régulateur métallique à action directe de Lequeux). Dans cette étuve

(1) Les capacités calorifiques du verre et du mercure, nécessaires pour ce calcul, ont été déterminées par la même méthode et au moyen du même appareil, dans une série d'expériences préalables dont les résultats seront indiqués ultérieurement.

était placé verticalement un cylindre de verre entouré d'une épaisse couche de feutre, fermé à sa partie supérieure par un couvercle de feutre percé de deux trous : par l'un passait la tige d'un thermomètre dont le réservoir se trouvait à mi-hauteur dans le cylindre; par l'autre passait le fil soutenant le corps expérimenté, suspendu au milieu du cylindre, à côté du réservoir du thermomètre. Une expérience préliminaire, dans laquelle le tube fermé était remplacé par un tube ouvert contenant de la colophane fondue, au sein de laquelle plongeait le réservoir du thermomètre, avait permis de constater qu'un séjour de trois heures dans cette étuve est plus que suffisant pour assurer l'équilibre thermique de tout le système. On opérait donc après trois heures au moins de séjour, dans l'étuve, du cylindre entouré de feutre contenant le tube fermé. On retirait rapidement de l'étuve le cylindre avec son contenu, en le faisant reposer, à son extrémité inférieure, sur une plaque de feutre. On le transportait ainsi, bien clos, au-dessus du calorimètre, on retirait le feutre inférieur et on faisait descendre rapidement le corps expérimenté dans le moufle, en lisant la température indiquée par le thermomètre, laquelle n'avait d'ailleurs pas dû varier pendant ce rapide transport. On fermait enfin le moufle par un bouchon et on laissait l'expérience se poursuivre pendant une demi-heure.

Telle a été la méthode employée dans ces recherches. Dans une prochaine communication, nous indiquerons les résultats qu'elle a fournis, soit avec des échantillons de colophane landaise blonde, de coloration moyenne, soit avec des échantillons très colorés obtenus par un chauffage prolongé au contact de l'air, soit enfin avec des échantillons incolores et cristallisés, obtenus par distillation dans le vide.

A propos du dosage de l'acide tartrique industriel;

Par M. P. CARLES.

II

Lorsque ce qui précède a été publié, nous ignorions que la question était à l'ordre du jour du Congrès de chimie de Rome et que M. Mehren, chimiste de la maison Oulman de Naples, était rapporteur

de la Commission chargée d'étudier le même sujet. Voilà pourquoi, après avoir pris note de nos observations, ce confrère nous a fait part d'autres détails opératoires que la Commission était chargée d'étudier et sur lesquels, à son tour, il a demandé notre avis.

Les questions posées, sauf les deux dernières qui nous sont personnelles, sont celles-ci :

1re Question : *Acidulation du tartrate neutre.* — Cette acidulation doit-elle être faite à froid ou à chaud?

A chaud. — Il est incontestable que lorsqu'on verse l'acide acétique dans le tartrate alcalin chaud, il y a très vive effervescence qui expose non seulement à des pertes par projection, mais aussi à des entraînements d'acide acétique par volatilisation. Au surplus, voyons ce que dit l'expérience.

Dans cinq capsules tarées, on a pesé 1gr50 de bitartrate chimiquement pur de synthèse, 4cc5 d'acide chlorhydrique dilué à 1,10 de densité (et non d'acide à densité ordinaire), 3,60 de carbonate de potasse en solution; et finalement on a fait évaporer chaque liquide au bain-marie :

A à 20gr, B à 15gr, C à 13gr, D à 9gr, E à 7gr, et dans chaque capsule sortant du bain-marie on a ajouté 3cc d'acide acétique cristallisable. Puis on a agité pendant un quart d'heure sans discontinuer. Enfin, on a précipité par 100cc d'alcool à 95° et lavé jusqu'à neutralité absolue.

Or chaque essai a invariablement fourni 99,80 p. 100 du bitartrate mis en œuvre.

A froid. — Dans des conditions similaires, on a refait la même expérience, avec cette seule différence que l'acide acétique a été ajouté après un quart d'heure de refroidissement des capsules.

Cette fois, A a bien fourni 99,80 p. 100, mais les quatre autres 100 p. 100.

A noter qu'ici les lavages paraissent plus aisés et plus rapides.

2e Question : *A quel poids la solution alcaline de tartrate de potasse doit-elle être réduite?*

Les expériences qui précèdent engagent à maintenir la réduction de 15gr à 13gr, comme extrêmes limites dans les deux sens.

3e Question : *Proportion d'acide acétique à employer.* — Y a-t-il avantage à ajouter 4 et 5cc d'acide acétique au lieu de 3?

Non, car si dans une nouvelle série d'expériences pareilles à celles ci-dessus on ajoute 4cc au lieu de 3, on trouve exactement 100 p. 100; mais avec 5cc, on trouve 100,4 p. 100 à cause de la difficulté plus grande que l'on a à enlever l'acide acétique en excès. Dans le cas de lies gommeuses, ce grand excès d'acide acétique inutile deviendrait assurément nuisible à la vérité.

On ne devra pas oublier de préciser acide acétique cristallisable.

4e Question : *Agitation d'inégale durée.* — Puisque cette agitation a pour but de faire dégager l'acide carbonique d'abord (acide qui favorise la dissolution du tartre, Carles) et de faire disparaître la sursaturation de la liqueur en tartre, y a-t-il opportunité à la porter de 5 minutes à 10 ou à 15?

Des expériences directes et spéciales que nous avons faites à ce sujet, à trois reprises différentes, et comme ci-dessus, nous ont montré chaque fois que les résultats obtenus après 5, 10 et 15 minutes d'agitation étaient peu différents; mais que ceux qui venaient après 10 minutes étaient les plus réguliers. Nous proposons donc 10 minutes.

5e Question : *Influence du phosphate de chaux.* — Le phosphate de chaux que renferment certaines lies est-il susceptible de fausser leur titre en acide tartrique?

En ajoutant à un tartre pur comme ci-dessus 5 p. 100 de phosphate de chaux des os, nous avons constaté que son influence est nulle sur le résultat final, quel que soit l'indicateur employé; mais à la condition absolue de se servir dans cette opération du même indicateur choisi pour le titrage primitif de la liqueur sodique, et de se placer dans des conditions pareilles de poids de matière, de volume de liquide, de température, car les deux indicateurs ne peuvent se suppléer l'un l'autre.

6e Question : *Influence du phosphate de fer* (Carles). — Mais si dans l'expérience précédente on remplace le phosphate de chaux par celui de fer, on constate une perte de tartre de 1 p. 100 environ. Pareille perte arrive avec les autres sels de fer à acide minéral ou organique;

mais non pas avec le fer végétal, même tel qu'il existe en dissolution chlorhydrique sous forme de pigment du raisin soluble ou insoluble dans le vin.

7° QUESTION : *Influence de l'alumine* (Carles). — L'alumine pure aux doses de 5 p. 100 est aussi capable de diminuer les rendements du tartre au Goldemberg de 2 p. 100 environ. Cette observation intéresse surtout certaines lies espagnoles.

Ces actions du fer et de l'alumine sur l'acide tartrique, qui sont bien connues en analyse chimique, constituent le côté faible de la méthode Goldemberg; mais elles ont moins d'importance qu'on ne le suppose tout d'abord, parce que pareille chose arrive à l'usine. Ce sont là, en effet, l'alumine et plus encore le fer, qui accumulent dans les eaux-mères ces masses de tartrates et d'acide tartrique incristallisables qu'on ne peut récupérer qu'en enlevant d'abord le fer.

RÉSUMÉ. — Dans l'essai des matières tartreuses mixtes par la méthode Goldemberg et Géromon de 1898 :

1° L'évaporation de la solution de tartrate alcalin de potasse peut être faite à volonté de 15 à 13gr.

2° L'addition de l'acide acétique glacial peut aller sans inconvénients de 3cc à 4cc, selon les besoins présumés.

3° Cette addition doit avoir lieu à froid.

4° L'agitation du mélange doit durer 10 minutes.

5° La présence du phosphate de chaux ne modifie pas sensiblement les rendements, quel que soit l'indicateur.

6° La présence du phosphate de fer donne lieu à une perte de tartre voisine de 1 p. 100.

7° La présence de l'alumine peut élever cette perte à 2 p. 100.

Nouvelle rédaction proposée de la méthode Goldemberg et Géromon pour le dosage de l'acide tartrique total des tartres mixtes.

Lies. — 6gr de lies, provenant d'un échantillon bien uniformisé et réduites en poudre très fine, sont mis à digérer pendant une heure avec 9cc d'acide chlorhydrique dilué à 1.10 de densité [1]. On opère à la température ambiante. On remue de temps en temps; puis on ajoute

[1] Cet acide est formé de 1 litre d'acide à 1174 de densité ou 22 Baumé et 800 d'eau.

un égal volume d'eau, on laisse digérer une heure encore en continuant à agiter entre temps.

Toute la masse est alors versée dans un ballon jaugé de 100^{cc} et celui-ci est rempli jusqu'au trait de jauge au moyen d'eau distillée ayant servi à rincer le verre précédent. Après agitation énergique, on verse le tout sur un filtre plissé sec et le liquide filtré est reçu dans un flacon également sec.

On mesure 50^{cc} de ce liquide, après s'être assuré que la mesure de 50 représente exactement la moitié de celle de 100; et on les verse dans un vase conique contenant *déjà* (1) 18^{cc} d'une solution de carbonate de potasse. (10^{cc} = 2^{gr} de carbonate de potasse). On agite un moment à la main, puis on chauffe progressivement et enfin on fait bouillir de quinze à vingt-cinq minutes. La durée est proportionnelle à la quantité de tartrate de chaux en présence. Le vase est fermé avec un petit entonnoir. Au moment voulu, on verse sur un filtre à aspiration, on recueille dans une capsule de porcelaine tarée, et on lave à l'eau bouillante vase conique et filtre jusqu'à neutralité. Le liquide additionné de quelques gouttes de phénolphtaléine doit être alcalin.

La capsule portée sur un bain-marie est chauffée jusqu'à ce que le liquide soit réduit à 15^{cc} au moins, et sans aller au delà de 13^{cc}. On laisse refroidir un quart d'heure et on ajoute de 3 à 4^{cc} d'acide acétique cristallisable à 1064 de densité; on agite pendant dix minutes sans arrêt.

A ce moment, on peut continuer l'opération sans délai ou l'arrêter jusqu'au lendemain si on le désire. Cependant si on a affaire à des lies impures, gommeuses ou pectineuses, difficiles à priver de l'acide acétique, il vaut mieux ne pas arrêter l'opération et pratiquer tout de suite les précipitations et lavages.

A cet effet, on verse dans la capsule 100^{cc} d'alcool à 96° ou 94° au moins et l'on remue pendant cinq minutes, afin de rendre le précipité granuleux et cristallin. On laisse déposer et on décante l'alcool surnageant dans un filtre conique à aspiration. Sur le dépôt, on ajoute 10^{cc} environ d'alcool neuf ci-dessus, on lave la capsule, on laisse déposer, on décante sur le filtre et on recommence ainsi une dizaine de fois. A ce moment, on passe le reste du dépôt sur le filtre et on continue les lavages jusqu'à ce que deux papiers bleus de tournesol mouillés,

(1) Il est utile de mettre la solution acide sur le carbonate et non de faire l'inverse.

l'un avec l'alcool pur, l'autre avec l'alcool de lavage, donnent en séchant la même teinte neutre.

Finalement, le précipité avec le filtre est remis dans la capsule. On l'arrose avec 100^{cc} d'eau distillée, on porte une minute à l'ébullition, et on titre aussitôt avec une solution de soude. Celle-ci a dû être titrée de façon telle que 50^{cc} saturent 1^{gr} de bitartrate de potasse de synthèse chimiquement pur, dissous lui-même dans 100^{gr} d'eau distillée bouillante (1).

On se sert d'une burette dont chaque centimètre cube est divisé par dixièmes, et comme indicateur de la phtaléine du phénol. On attend quelques minutes avant de faire la lecture sur la burette.

Pour les lies, on applique la correction ordinaire, soit : pour un rendement de 20 p. 100 on déduit 0.70, et pour un rendement de $20 + n$ on déduit $0.70 + (n \times 0.02)$.

Tartres. — Pour l'analyse des tartres bruts et des tartrates de chaux, on emploie 3 grammes de substance au lieu de 6. Tous les détails opératoires sont les mêmes, mais à la fin on ne fait pas de correction.

Sur un parasite des Tritons;

Par M. Ch. PÉREZ.

Les Tritons marbrés, *Molge marmorata,* de la Lagune de Gradignan, sont actuellement atteints, avec une assez grande fréquence, par une maladie parasitaire, provoquée par un organisme inférieur nouveau.

La maladie se manifeste par de petites nodosités blanches, apparaissant comme de petites pustules cutanées, d'environ 1 millimètre de diamètre, et réparties d'une manière quelconque sur les téguments. Chacune d'elles est formée par une masse sphérique logée dans le

(1) On se rapprochera cependant davantage de la vérité en titrant la liqueur sodique séparément avec grammes : 1.50 — 1.00 — 0.75 — 0.50 de bitartrate pur dissous dans 100 grammes d'eau et X gouttes de liqueur de phtaléine. On prendra note de ces divers titres, et on appliquera celui qui se rapprochera le plus du poids du bitartrate de potasse pur existant dans la matière inconnue mise en œuvre.

tissu conjonctif sous-cutané, tandis que la peau elle-même, distendue et amincie, passe transparente au-dessus de la sphère blanche. Celle-ci s'énuclée facilement, et sa rupture laisse écouler une émulsion laiteuse assez fluide, uniquement constituée par les spores du parasite. Celles-ci, sphériques, d'environ 9 μ de diamètre, ne laissent distinguer à l'état frais, à l'intérieur de leur membrane d'enveloppe, qu'une volumineuse inclusion sphérique extraordinairement réfrigérente, de 7 μ de diamètre, et quelques petites granulations périphériques. La fixation et la coloration montrent, dans l'espace compris entre la coque sphérique et la grosse inclusion, un réticulum protoplasmique, avec un noyau punctiforme de 2 μ. La grosse inclusion fixe assez bien l'éosine et la laque de fer.

Les coupes totales de ces petites tumeurs confirment leur constitution exclusive par un amas serré de spores. Tout autour, une membrane conjonctive réactionnelle. Parfois, cette membrane se dissocie, les spores paraissent faire irruption dans le tissu conjonctif sous-cutané; en réalité, elles y sont entraînées à l'état d'inclusions dans des phagocytes, particulièrement des polynucléaires. C'est là sans doute le début d'un processus spontané d'énucléation, par lequel le kyste des spores se rompt à l'extérieur, et qui amène la guérison de l'hôte infecté.

La seule considération des spores ne permet pas de fixer la position systématique du parasite (Levure?); et rien jusqu'ici n'est connu de son évolution.

Sur l'existence des sulfures de phosphore. Mixtes de P et de P^4S^3;

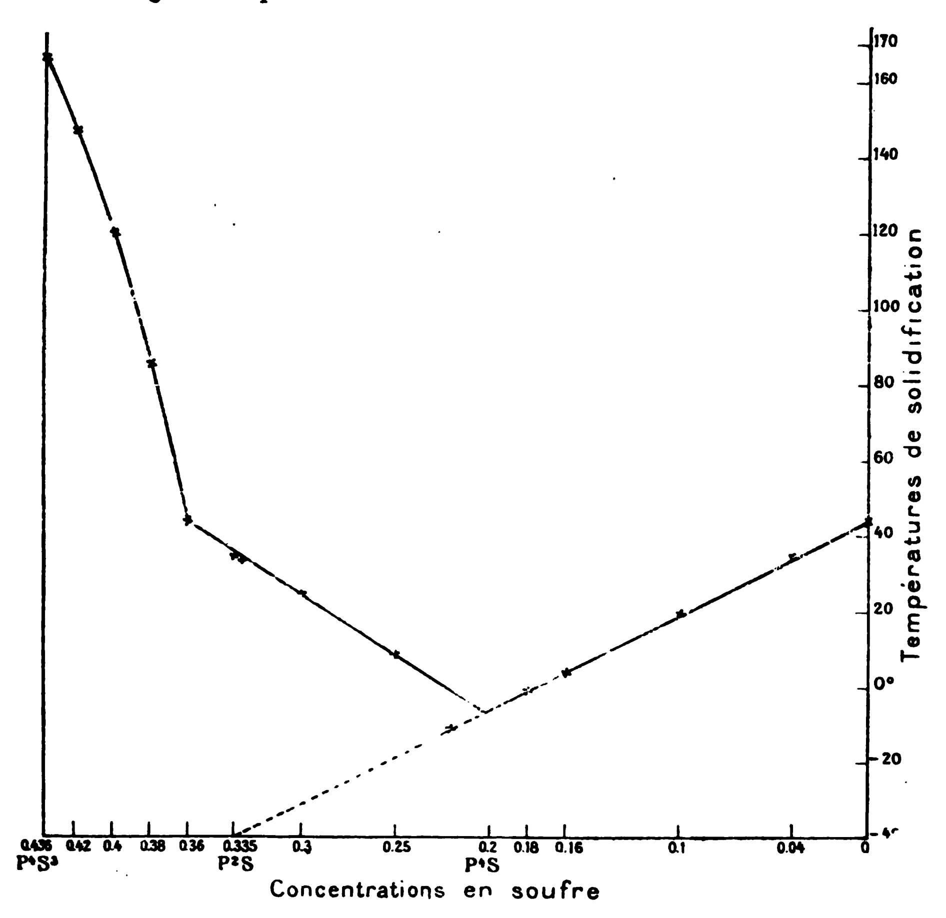
Par M. R. BOULOUCH.

Sous le premier titre, M. H. Giran a publié récemment (*C. R.*, t. CXLII, p. 398) quelques données sur les températures de solidification des corps contenant des proportions diverses de soufre et de phosphore, après réaction des éléments.

Les résultats relatifs aux mixtes de P et de P^4S^3 sont si manifestement erronés que je n'ai pas voulu attendre pour les rectifier la publication du travail que j'ai entrepris sur les sulfures de phosphore.

L'auteur signale l'existence d'un eutectique de P et de P^4S^3 dont

la concentration en soufre serait 0,335 (P^2S) et le point de fusion nette — 40°; or, un mélange ayant cette composition se solidifie *graduellement* à partir de + 35°, et par suite ne peut constituer un mélange eutectique.



Le point d'eutexie de ces mixtes est situé vers — 7° et correspond à un mélange de concentration en soufre voisine de 0,2 (P^4S).

L'erreur commise doit être attribuée à deux causes :

1° Comme l'indique M. Giran, les mélanges dont la concentration est comprise entre 0,335 et 0,2 possèdent à un haut degré la propriété de demeurer en faux équilibre, de telle sorte que si on ne prend pas

la précaution de maintenir au contact du liquide des germes cristallins de P^4S^3, il faut refroidir très énergiquement pour faire commencer la congélation; mais comme on atteint ainsi la région située au-dessous de la courbe de solidification des mélanges riches en phosphore, ce sont les cristaux correspondants qui prennent naissance et leur fusion ultérieure fournit des points situés sur le *prolongement* de la ligne de solidification qui commence au point de fusion du phosphore pur.

Les expérimentateurs devraient être mis en garde contre une telle confusion, car j'ai mis en lumière des faits de cet ordre dans le cas des mixtes de soufre et de phosphore.

2° La deuxième raison est plus imprévue : on obtient le plus souvent le point d'eutexie à l'intersection de deux lignes presque droites passant respectivement par les points de fusion des deux corps purs ; cette intersection, si on prolonge la partie de la ligne de solidification qui a pour origine le point de fusion P^4S^3 pur, donne approximativement le point pris par M. Giran pour le point d'eutexie; mais cette ligne présente dans le cas actuel une forme absolument singulière et très digne d'attention: elle est composée de deux portions à peu près droites, l'une, presque verticale, aboutit au point de fusion de P^4S^3 pur; la deuxième, qui fait avec celle-là un angle voisin de 40°, détermine le point d'eutexie, au point où elle coupe la ligne de solidification ayant son origine sur l'axe des températures, à la température de fusion du phosphore pur.

Ce point anguleux ainsi mis en évidence doit être considéré comme un *point de transition*. Ses coordonnées sont $s = 0{,}36$ sur l'axe des concentrations et $t = 44°$, point de fusion du phosphore pur (44°2).

L'hypothèse la plus probable permettant d'expliquer l'existence de ce point consiste à admettre qu'au-dessus de 44°, il se dépose des cristaux de P^4S^3 pur, tandis qu'au-dessous de cette température on obtient des cristaux mixtes de P^4S^3 et de P ; la coïncidence des températures du point de transition et du point de fusion du corps pur le plus fusible, si elle se généralisait, présenterait une importance évidente.

L'étude attentive des courbes de fusion permettra sans doute de contrôler l'hypothèse émise ci-dessus.

Séance du 5 avril 1906.

PRÉSIDENCE DE M. MICÉ

Sur les ferromolybdènes de synthèse et sur le constituant Fe^3Mo^2;

Par M. Em. VIGOUROUX.

Dans deux communications antérieures (1), nous avons rapidement indiqué les deux modes de formation des ferromolybdènes de synthèse qui nous avaient permis d'isoler un certain nombre de constituants. Un nouveau corps a été séparé encore par ce procédé; c'est Fe^3Mo^2, dont nous résumons plus loin les propriétés essentielles.

Nos *matières premières* sont : l'*oxyde de fer* que nous préparons en partant de clous souples à ferrer (clous de Suède, marque étoile); nous les dissolvons dans l'acide chlorhydrique et après insolubilisation de la silice, puis reprise par le même acide, nous traitons sa liqueur par l'hydrogène sulfuré qui ne décèle généralement rien, ensuite par l'ammoniaque, en nous plaçant dans les conditions connues pour que le fer soit précipité exempt de manganèse. Nous calcinons son oxyde pour former soit Fe^2O^3 soit Fe^3O^4. Nous transformons encore ces clous en azotate que nous décomposons ensuite par la chaleur, puis chauffons très fortement avec du carbonate de potassium additionné d'un peu de chlorate dans un récipient en tôle souple placé lui-même à l'intérieur d'un creuset en terre. Les silicate et manganate vert formés sont enlevés par l'eau chaude. Notre oxyde de fer ainsi préparé ne décèle pas trace de manganèse lorsqu'on le soumet à l'épreuve du réactif de M. Osmond (métaphosphate de sodium). L'*oxyde de molybdène* provient du molybdate d'ammoniaque cristallisé pur qui est décomposé, puis réduit par l'hydrogène à l'état de MoO^2. L'*aluminium* commercial, coulé spécialement pour notre usage sous forme de cylindres, indique un titre très voisin de 100 et se trouve absolument

(1) Ém. Vigouroux, *Contribution à l'étude des alliages de fer et de molybdènes* (Soc. des Sc. phys. et nat. de Bordeaux, 5 février 1903); — *Préparation des alliages de fer et de molybdène par action directe* (*Id.*, 9 novembre 1905).

exempt de cuivre et de silicium. Par nos soins, il est fragmenté avec une râpe douce et sa limaille, rendue plus ou moins fine selon les besoins, est facilement dépouillée de quelques rares particules de fer à l'aide d'un fort électroaimant.

Nos *préparations* s'effectuent : 1° *par aluminothermie* généralement en mettant en présence, dans des creusets en magnésie pure comprimée, des mélanges des trois poudres précédentes en proportions variables, le comburant de l'amorce étant fourni par l'anhydride molybdique. L'aluminium est toujours ajouté en proportion insuffisante pour que la désoxydation des oxydes de fer et de molybdène soit complète ; dans ces conditions, nos culots sont exempts d'aluminium, but que nous recherchons. Ceux qui, par hasard, en accusent lorsqu'on les analyse, sont rejetés. Mais une analyse, même très minutieuse, pouvant laisser inaperçues des traces infimes de ce réducteur, nous vérifions nos résultats en préparant également nos alliages ; 2° *par action directe*, en opérant comme nous l'avons indiqué dans notre seconde publication.

Nous avons pu préparer ainsi une série d'alliages titrant jusqu'à 75,50 p. 100 de molybdène ; les principaux sont indiqués dans le tableau ci-dessous. Les culots à 21,09, à 39,04 et à 50,73 p. 100 de molybdène de poids relativement faible, sont obtenus par union directe ; les autres représentent des lingots aluminothermiques pesant entre 100 et 150 gr. (plus rarement 200 gr.). Tous ces alliages homogènes et parfaitement fondus, sont d'aspect grisâtre, grenus, généralement cassants et d'une très grande dureté, surtout ceux à teneurs élevées. Les constituants que l'on en retire peuvent se caractériser par leur forme qui est souvent cristalline, par leur contraction (la différence entre leur densité trouvée et leur densité calculée est assez grande), par leur non-magnétisme ; ils sont gris, insolubles ou à peine solubles dans l'acide chlorhydrique aqueux et complètement solubles dans l'acide azotique.

Fe^2Mo. — Se retire de nos ferromolybdènes lorsqu'ils titrent moins de 46,16 p. 100 (nous en indiquons six, bien que nous en ayons préparé un plus grand nombre) ; il s'y trouve accompagné de fer libre uniquement. Pour l'isoler, il suffit d'attaquer l'un quelconque d'entre eux par l'acide chlorhydrique en solution, cette solution étant d'autant plus concentrée que leur teneur en molybdène est plus grande

(nous opérons avec de l'eau renfermant de 5 à 25 p. 100 d'acide commercial). Le molybdène qui passe parfois dans la liqueur ne s'y trouve qu'en quantité négligeable.

C'est une substance métallique grise; densité à 0: 8,90 (dens. th.: 8,33); non magnétique. Le chlore commence à l'attaquer lentement

NATURE DE LA MATIÈRE PREMIÈRE et proportions en grammes			TENEUR DU CULOT en Mo p. 100	COMP^{on} DU RÉSIDU APRÈS ATTAQUE		CALCULÉ POUR
				Fe	Mo	
FeO^3: 300;	MoO^2: 30:	Al : 78	12,50	53,30	46,25	Fe^2Mo
Fe : 40	Mo : 10	»	21,09	54,24	45,12	—
Fe^3O^4: 450	Mo : 45	Al : 110	23,17	53,21	46,61	Fe : 53,84
Fe^2O^3: 200	MoO^2: 76	Al : 87	35,00	53,79	46,10	Mo : 46,16
Fe : 30	Mo : 20	»	39,04	53,13	45,22	100,00
Fe^3O^4: 175	MoO^2: 115	Al : 87	42,66	53,02	45,93	
						Fe^3Mo^2
						—
Fe^3O^4: 175	MoO^2: 130	Al : 87	49,62	46,96	53,04	Fe — 46,67
Fe : 15	Mo : 15	»	50,73	46,80	53,01	Mo — 53,33
						100,00
						FeMo
						—
Fe^3O^4: 160	MoO^2: 140	Al : 70	55,45	37,35	62,13	Fe — 36,80
Fe^3O^4: 175	MoO^2: 130	Al : 80	56,56	37,18	62,82	Mo — 63,20
Fe^3O^4: 88	MoO^2: 77	Al : 45	60,22	36,57	63,07	100,00
						$FeMo^2$
						—
Fe^3O^4: 160	MoO^2: 160	Al : 80	69,43	22,84	77,81	Fe : 22,55
Fe^3O^4: 150	MoO^2: 150	Al : 70	70,15	21,90	77,95	Mo : 77,45
Fe^3O^4: 150	MoO^2: 150	Al ; 75	75,50	22,10	78,07	100,00

dès la température ordinaire; à partir de 250°, l'action devient très vive et l'alliage ne tarde pas à disparaître sous forme de vapeurs rouge foncé. L'oxygène le rend incandescent dès le rouge sombre avec formation d'oxydes qui restent sur la nacelle. Le soufre donne au rouge un corps noir, formé avec incandescence; ce corps traité par l'acide chlorhydrique fournit un dégagement manifeste d'hydrogène

sulfuré. L'eau en vapeur est décomposée dès le rouge; on recueille de l'hydrogène que l'on a pu faire brûler. L'acide fluorhydrique dissous est sans action; très faible également celle de l'acide chlorhydrique dissous; celle du dernier corps gazeux est peu apparente, même à chaud. L'acide sulfurique étendu ne l'altère pas; mais l'acide sulfurique concentré et à l'ébullition produit une dissolution complète. Il est de même complètement dissous par l'acide azotique étendu ou concentré, froid ou chaud; par l'eau régale soit ordinaire soit fluorhydrique, avec production de vapeurs rutilantes.

L'iode en suspension dans l'eau et à chaud le dissout en totalité avec formation d'une liqueur bleue; l'eau de chlore agit plus lentement. La potasse en solution n'a pas d'effet; en fusion, elle produit une action vive avec formation de molybdate et d'oxyde de fer. Les carbonates alcalins fondus agissent lentement et, plus lentement encore, l'azotate ou le chlorate de potassium également fondus.

Le résidu Fe^3Mo^2 qu'ont abandonné deux de nos alliages après leur épuisement à chaud soit par l'acide chlorhydrique à 30 p. 100, soit par le chlorure cuivrique en solution chlorhydrique, accuse comme densité à zéro : 9,16 (densité th. : 8,40). Non magnétique, de même que le précédent, et à propriétés comparables.

Le corps FeMo isolé des culots titrant entre 54 et 63 p. 100, par des traitements encore à chaud, par l'acide chlorhydrique concentré ou par le chlorure cuivrique, possède comme densité à zéro : 9,01 (densité th : 8,54); non magnétique. Il devient incandescent dans le chlore dès 285° et dans l'oxygène au rouge. De même que les précédents, il est complètement attaqué par l'eau d'iode, l'acide sulfurique concentré et bouillant, l'acide azotique, la potasse en fusion, etc. Peu ou pas altéré par les acides fluorhydrique en solution, chlorhydrique gazeux ou dissous, sulfurique ou potasse en solutions étendues. L'azotate de potassium en fusion agit plus facilement que sur les précédents, ainsi que le chlorate qui le rend incandescent.

Le constituant $FeMo^2$ fourni par les ferromolybdènes à teneurs comprises entre 64 et 77 p. 100, qui ont été traités par le chlorure cuivrique en solution chlorhydrique concentré, présente comme densité à zéro : 9,41 (dens. th : 8,70); non magnétique. Le chlore l'attaque avec incandescence dès 305°; l'oxygène de même, vers 350°; le soufre agit faiblement. L'eau d'iode exige un contact prolongé pour que son action soit complète. Les acides produisent les mêmes effets que sur

les corps précédents ; le bisulfate chaud l'attaque avec effervescence. L'azotate de potassium en fusion le rend incandescent ; de même, le chlorate avant la fusion. Les carbonates alcalins et surtout les azotates et les chlorates agissent d'autant plus facilement sur ce corps que sa teneur en molybdène est plus élevée.

Point digne de remarque : chacun des corps à formules définies se trouve au sein des ferromolybdènes renfermant du fer libre. Ce fait, la même expérience répétée sur un grand nombre de culots nous l'a rendu manifeste : lorsque l'on traite ces derniers en poudre par l'acide chlorhydrique étendu, une effervescence se déclare, rapide parfois, avec dégagement gazeux ; dès qu'elle cesse, nous constatons que la liqueur d'attaque ne décèle que la présence du fer sans molybdène. S'il en est ainsi, *les ferromolybdènes non définis sont magnétiques*. Nous en avons soumis un certain nombre (plus de vingt) à l'épreuve du barreau aimanté et notre prévision est venue se confirmer d'une façon complète : tous nos ferromolybdènes sont attirés plus ou moins.

Enfin, nous avons constaté que le ferromolybdène brut, au titre de 77,81 p. 100 (qui fournit $FeMo^2$), traité par l'acide chlorhydrique gazeux au rouge perd son fer uniquement, de sorte qu'après lavage du résidu et reprise par le même gaz trois fois, il ne reste plus que du molybdène retenant moins de 1 p. 100 de fer.

Certains points, encore incomplètement élucidés, nous portent à admettre comme possible ce fait que : chaque ferromolybdène défini est formé au sein de fer pur (1). Cette proposition vraie pour Fe^2Mo le serait également pour les autres.

Sur la tonométrie de l'acide tartrique ;

Par M. A. RICHARD.

La détermination tonométrique des poids moléculaires donne, comme l'ont vérifié de nombreux expérimentateurs, des résultats

(1) Si les ferromolybdènes non définis sont magnétiques et les ferromolybdènes définis non magnétiques, la valeur du coefficient d'aimantation sera nulle plusieurs fois si l'on étudie une gamme très étendue de ferromolybdènes à teneurs allant de 0 à 100. A chacune de ces valeurs nulles correspondra la formule d'un composé défini,

satisfaisants lorsque l'on opère avec des substances organiques non électrolysables, en solution dans des liquides organiques, benzine, alcool, éther... Avec l'eau, les résultats sont moins bons, surtout lorsque l'on étudie des substances électrolysables, acides ou sels. Dans ces conditions, en effet, les molécules salines peuvent, suivant leur nature et leur concentration, s'hydrater ou se déshydrater, s'hydroliser ou se dissocier à des degrés différents. Par suite, les lois de la tonométrie de ces substances sont très complexes. Néanmoins, Raoult, après avoir fait un très grand nombre d'expériences avec des électrolytes en solution dans l'eau, a énoncé quelques résultats généraux qu'on peut ainsi résumer :

Dans le cas des dissolutions des sels ou des acides dans l'eau, la relation générale de la tonométrie

$$\frac{f-f'}{f} \times \frac{n+n'}{n} = \frac{d'}{d}$$

doit être remplacée par la suivante :

$$(1) \qquad \frac{f-f'}{f} \times \frac{n+n'}{n} = \mathrm{K}$$

relation dans laquelle K est une quantité variable avec la nature du corps dissous.

On en déduit :

$$\frac{f-f'}{fn} = \frac{\mathrm{K}}{n+n'}.$$

C'est à cette quantité $\frac{f-f'}{fn}$ que Raoult a donné le nom de *diminution moléculaire de tension de la dissolution*.

On conçoit sans peine que si l'on peut déterminer expérimentalement la valeur numérique de ce rapport, comme n dépend du poids moléculaire de la substance dissoute, on pourra en déduire ce poids moléculaire lui-même. C'est cette détermination que j'ai été amené à faire pour l'acide tartrique et ce sont les résultats obtenus dans ce cas que je vais rapidement résumer.

Raoult a trouvé que, pour les substances organiques qui ne sont pas

de sorte que la connaissance de ces valeurs, utile au physicien, rendra également service au chimiste pour la recherche de tous les composés définis susceptibles de se former au sein de ces alliages

des électrolytes, la diminution moléculaire de tension pour les dissolutions dans l'eau oscille autour du nombre 0,185. Pour les électrolytes, la valeur numérique de la diminution moléculaire de tension s'obtient en faisant la somme des diminutions partielles produites par les ions en lesquels on peut supposer décomposés les corps étudiés. Ces diminutions partielles sont, d'après Raoult :

Radicaux	électronégatifs	monovalents . . .	0,18
—	—	bivalents.	0,09
—	électropositifs	monovalents . . .	0,16
—	—	bivalents.	0,08

Appliquant ces résultats généraux au cas de l'acide tartrique qui peut être considéré comme un électrolyte se décomposant en un radical bivalent électronégatif $C^4H^4O^6$ et en deux radicaux électropositifs monovalents H^2, on trouve comme valeur théorique de la diminution moléculaire de tension de l'acide tartrique en solution aqueuse :

$$0{,}09 + 2 \times 0{,}16 = 0{,}41.$$

Ces nombres correspondent au cas des solutions contenant environ un dixième de molécule du corps dissous pour 100 grammes d'eau.

J'ai voulu alors, en m'appuyant sur le nombre théorique, vérifier la valeur adoptée par les chimistes pour le poids moléculaire de cet acide tartrique. L'expérience m'a donné des nombres deux fois trop grands. En effet, alors que le nombre admis comme poids moléculaire de l'acide tartrique cristallisé est 150, dans deux expériences différentes j'ai trouvé deux nombres sensiblement doubles du nombre théorique.

ACIDE TARTRIQUE	EAU	POIDS MOLÉCULAIRE (OBSERVÉ)
—	—	—
13gr,052	99,37	296,4
15,552	99,72	303,9

En présence de ces résultats, j'ai cherché à résoudre le problème inverse qui consiste à déterminer *expérimentalement* la diminution moléculaire de tension et cela pour des solutions de plus en plus concentrées d'acide tartrique.

J'ai ainsi obtenu, en prenant pour poids moléculaire de l'acide tartrique le nombre 150 et en supposant applicable aux solutions concentrées la formule (1) qui n'est vraie en toute rigueur que pour les solutions étendues, les résultats suivants :

Pour des dissolutions contenant moins de un dixième de molécule d'acide tartrique pour 100 grammes d'eau, j'ai trouvé des nombres qui semblent décroître légèrement à mesure que la concentration augmente, et oscillent entre 0,27 et 0,20. Les expériences citées plus haut donnent pour diminution moléculaire de tension : la première 0,21 et la seconde 0,20, c'est-à-dire des nombres moitié du nombre théorique.

J'ai fait alors croître la concentration jusqu'à 4 dixièmes de molécule par 100 grammes d'eau, et la diminution moléculaire a alors manifesté des variations très sensiblement proportionnelles à la concentration.

Ainsi pour $n = 0{,}1$.	$\frac{f - f'}{fn}$	$= 0{,}203$
— $n = 0{,}2$.	»	$= 0{,}282$
— $n = 0{,}3$.	»	$= 0{,}345$
— $n = 0{,}4$.	»	$= 0{,}411$

Ces résultats sont d'accord avec la loi énoncée par Raoult : *Les variations de* $\frac{f - f'}{fn}$ *avec n sont représentées par des courbes très tendues, souvent même par des lignes presque droites, diversement inclinées sur l'axe des abscisses.*

La valeur minima 0,203 obtenue pour la diminution moléculaire de tension, moitié de la valeur théorique, doit être rapprochée d'un résultat identique obtenu par Raoult en étudiant l'abaissement du point de congélation des solutions d'acide tartrique. Ce savant a, en effet, trouvé que l'abaissement moléculaire du point de congélation de ces solutions est 18,5 au lieu du nombre théorique 37, c'est-à-dire en est encore ici la moitié.

Ces résultats sont enfin analogues à ceux qui ont été signalés d'abord par Biot et plus tard par Aignan (1), dans un mémoire sur le

(1) Aignan, *Sur le pouvoir rotatoire spécifique des corps actifs dissous* (*Mémoires de la Société des Sciences physiques et naturelles de Bordeaux*, série 4, t. III, p. 331.).

pouvoir rotatoire moléculaire des dissolutions, mémoire publié dans les recueils de la Société des Sciences physiques et naturelles de Bordeaux.

Dans une prochaine communication, j'indiquerai les résultats généraux obtenus avec les tartrates.

Sur la propriété de concavité de l'herpolhodie de Poinsot;

Par M. H. PADÉ.

La propriété de l'herpolhodie de Poinsot de n'avoir pas de points de rebroussement et d'être toujours concave vers le pôle des coordonnées peut être établie sans faire aucun emprunt à la théorie de la courbure et par les seuls moyens élémentaires de la mécanique classique.

Il suffit de démontrer que la vitesse du point qui décrit l'hodographe correspondante au mouvement du pôle instantané sur l'herpolhodie, vitesse qui est équipollente à l'accélération de ce pôle, a un moment de signe invariable autour du pôle des coordonnées pris pour centre de cette hodographe [1].

Séance du 26 avril 1906.

PRÉSIDENCE DE M. DE NABIAS

M. Ducelliez, préparateur à la Faculté des Sciences, présenté par MM. Gayon et Vigouroux, est élu membre titulaire.

Séance du 10 mai 1906.

PRÉSIDENCE DE M. DE NABIAS

Sur les risques d'incendie des usines de résine;

Par M. VÈZES.

L'établissement des polices d'assurances entre les industriels landais et les compagnies d'assurances contre l'incendie donne fréquem-

[1] Voir *Nouvelles Annales de Mathématiques*, 1906.

ment lieu à des discussions qui pourraient être évitées, si les uns comme les autres se rendaient exactement compte des risques d'incendie que présentent les usines de résine, et des conditions de fait qui sont de nature à les accroître ou à les atténuer.

La matière première qui pénètre dans ces usines — la gemme — est combustible; les produits qui en sortent — essence de térébenthine et colophane — le sont également. La transformation de la gemme en essence de térébenthine et colophane s'effectue par distillation, c'est-à-dire par l'action de la chaleur, et nécessite par conséquent la présence dans l'usine d'une source de chaleur, c'est-à-dire d'un foyer dans lequel on fait constamment brûler soit du bois, soit un autre combustible. Il semble donc, au premier abord, que les usines de résine présentent, par la nature même du travail qui y est effectué et des matières qui y sont mises en œuvre, de grands risques d'incendie. Par l'étude des conditions de combustibilité de l'essence, de la colophane et de la gemme, — par l'examen des phases successives du travail effectué dans l'usine au point de vue des dangers d'incendie qu'elles peuvent présenter, — enfin par l'étude des dispositions qu'il convient de donner à une usine pour réduire ou même supprimer ces dangers, — nous allons montrer que cette conclusion est erronée, et qu'il est possible de construire actuellement des usines de résine dont les risques d'incendie ne soient pas plus grands que ceux de n'importe quelle usine fabriquant, avec des matières premières incombustibles, des produits également incombustibles.

I. — L'essence de térébenthine est combustible: une fois enflammée, elle continue à brûler avec une flamme fuligineuse. Mais il n'est pas facile de l'enflammer: chacun peut constater que lorsqu'on plonge, dans de l'essence de térébenthine qui se trouve à la température ordinaire, une allumette enflammée, celle-ci s'éteint. La flamme de l'allumette ne se communique à l'essence que si cette dernière émet des vapeurs en quantité notable, c'est-à-dire si elle a été préalablement portée à une température suffisante. Ce sont en effet les vapeurs d'essence qui s'enflamment tout d'abord, et si la combustion ainsi amorcée se poursuit et se développe, c'est parce que la chaleur qu'elle dégage suffit pour provoquer une vaporisation de plus en plus abondante du liquide sous-jacent.

Il est aisé de vérifier par l'expérience ces prévisions théoriques.

Chauffons en effet progressivement, au moyen d'un appareil de chauffage ne pouvant pas provoquer d'inflammation (un réchaud électrique, par exemple) un creuset métallique contenant de l'essence de térébenthine, dont un thermomètre indiquera à chaque instant la température, et effleurons de temps en temps la surface du liquide avec une allumette enflammée, ou mieux avec une flamme de gaz assez fine et assez courte (2 centimètres de longueur et quelques millimètres de diamètre) pour ne pas produire, à l'instant de son passage, d'élévation locale de la température. Nous constaterons ainsi que ce n'est qu'à 40° que l'essence émet assez de vapeurs pour donner lieu à des inflammations, d'ailleurs passagères; c'est ce que l'on appelle le point d'inflammation. Il faut atteindre une température un peu plus élevée, soit en fait 42°, pour que la flamme persiste et s'étende à toute la surface du liquide, qui continue alors à brûler de plus en plus vivement: c'est ce qu'on appelle le point de combustion. Enfin, pour rechercher quelle est la température minima à laquelle doit être porté le corps (flamme ou corps incandescent) qui provoque l'inflammation, remplaçons l'allumette enflammée ou la flamme de gaz par un fil fin de platine, disposé à quelques millimètres au-dessus de la surface du liquide et parcouru par un courant électrique qui en élève progressivement la température. Nous constaterons ainsi, l'essence étant maintenue à une température d'au moins 40°, que le fil de platine peut être porté jusqu'au rouge sombre sans que l'inflammation se produise : ce n'est que lorsqu'il atteint le rouge cerise, c'est-à-dire une température d'au moins 800°, que les vapeurs émises par l'essence s'enflamment à son contact(1). Nous pouvons donc conclure de ces essais que pour que de l'essence de térébenthine prenne feu, il faut que sa vapeur, se produisant en quantité suffisante (ce qui est le cas lorsque l'essence est chauffée au-dessus de 40°), arrive au contact d'une flamme ou d'un corps incandescent dont la température atteigne au moins 800°.

Ce que nous venons de dire de l'essence s'applique également à la

(1) A ce point de vue, l'essence est beaucoup moins dangereuse à manier que le sulfure de carbone, dont les vapeurs prennent feu dans l'air au contact d'un corps porté à 200° environ, et qui, bouillant à 46° sous la pression atmosphérique, émet dès la température ordinaire assez de vapeurs pour que sa combustion s'entretienne et s'aggrave. Elle est aussi moins dangereuse que l'éther, dont les vapeurs ne prennent feu dans l'air qu'au contact d'un corps porté à 800° environ, mais qui, en revanche, est encore plus volatil que le sulfure de carbone : il bout en effet à 35° sous la pression atmosphérique.

colophane, avec cette différence cependant que la colophane est beaucoup moins volatile que l'essence et sera par conséquent encore plus difficile à enflammer. Ce n'est, en effet, qu'à partir du 140° environ qu'elle commence à émettre des vapeurs, vapeurs qui sont dues en partie à sa vaporisation proprement dite, en partie à un commencement de décomposition pyrogénée : ces vapeurs sont donc un mélange de vapeurs d'acides résiniques avec celles des carbures essentiels de l'essence vive de résine, c'est-à-dire, comme nous l'avons précédemment indiqué (1), des deux térébenthènes et de l'heptène signalés en 1884 par Renard. Si l'on étudie l'inflammabilité de la colophane par le procédé expérimental que nous venons d'indiquer, on constate que ce n'est que vers 180° que les vapeurs qu'elle émet commencent à prendre feu — passagèrement d'ailleurs — au contact d'une flamme (point d'inflammation), et que ce n'est que vers 230° que cette flamme est persistante et s'étend à toute la surface de la colophane fondue (point de combustion). Enfin, la flamme étant remplacée par un fil de platine chauffé électriquement, c'est seulement lorsque ce fil est porté au rouge cerise qu'il devient susceptible de provoquer l'inflammation de ces vapeurs.

Enfin la gemme, mélange d'essence de térébenthine et de colophane avec un peu d'eau et quelques impuretés solides (sable, copeaux, fragments d'écorce, aiguilles de pin, insectes, etc.), se comportera, au point de vue de son inflammabilité, comme ses constituants essentiels : elle aussi ne pourra s'enflammer que par le contact de sa vapeur avec une flamme ou un corps incandescent. La vapeur qu'elle émet est d'ailleurs, tant que la température n'atteint pas 140°, un mélange de vapeur d'eau et de vapeur d'essence, mélange dans lequel cette dernière seulement est combustible. D'autre part, la présence de la colophane, comme nous l'avons montré antérieurement (2), a pour effet d'abaisser la tension des vapeurs d'essence émises par la gemme ; une gemme normale, fournissant après fusion une térébenthine à 75 p. 100 de colophane, émet des vapeurs d'essence dont la tension est à peu près la moitié de celle des vapeurs émises par l'essence pure à la même température. On peut donc prévoir que le point d'inflammation de la

(1) *L'industrie des huiles de résine*, p. 48-51, Bordeaux, Feret, 1903.

(2) Voir à ce sujet notre travail « Sur la distillation de la gemme » (Bordeaux, Feret, 1903), et en particulier les courbes 1 et 2 de la planche I.

gemme sera plus élevé que celui de l'essence pure ; on peut même l'évaluer grossièrement à 55°, en remarquant [1] que la tension de vapeur de l'essence à 40° est de 11 millimètres de mercure, et n'atteint une valeur double que vers 55°. L'expérience, faite de la même manière que plus haut, est d'accord avec ces prévisions : bien qu'il ne soit pas possible ici de déterminer d'une façon aussi précise le point d'inflammation et le point de combustion, parce qu'ils sont influencés par la vaporisation simultanée de l'eau, et, par suite, qu'ils dépendent de la proportion d'eau contenue dans la gemme, on constate néanmoins que ni l'un ni l'autre n'est inférieur à 55°. L'emploi, à la place de la flamme, d'un fil de platine chauffé par un courant, montre d'ailleurs que ce n'est qu'au rouge cerise que ce fil devient capable de provoquer l'inflammation des vapeurs émises par la gemme.

En résumé, nous voyons donc que les matières combustibles mises en œuvre dans une usine de résine ne pourront prendre feu que lorsque leur vapeur, se produisant en quantité suffisante, arrivera au contact d'un corps (flamme ou corps incandescent) dont la température soit d'au moins 800°.

II. — Suivons maintenant une barrique de gemme dans le trajet qu'elle fait dans l'usine, depuis son entrée jusqu'à sa sortie à l'état de produits fabriqués, en examinant dans chaque cas si, et dans quelle mesure, elle répand des vapeurs combustibles dans l'atmosphère de l'usine.

A son arrivée, à moins qu'elle ne soit conservée dans son fût en vue d'une distillation prochaine, la gemme est versée dans un réservoir ouvert (le barque) où elle est conservée, au contact de l'air, à la température ambiante, jusqu'au jour de son emploi. Dans les usines où n'existe pas un tel réservoir, ou dans lesquelles on n'en fait pas usage, les barriques sont conservées fermées jusqu'au jour où l'on doit les distiller, et leur contenu est alors versé soit dans le chargeoir de l'alambic si l'on doit distiller à cru, soit dans les chaudières à préparation, si l'on doit d'abord faire de la térébenthine, que l'on soumettra ensuite à la distillation. Toute cette manutention des barriques, leur vidange et le séjour de leur contenu dans le réservoir, s'effectuent à

[1] Voir, à la page 5 du même travail, le tableau des tensions de vapeur de l'essence.

la température ambiante, c'est-à-dire à une température qui, même au plus fort de l'été, dépasse rarement 30° et n'atteint jamais 40° (1). La gemme y reste donc constamment au-dessous de son point d'inflammation, et la tension des vapeurs d'essence qu'elle émet, soit dans l'atmosphère qui surmonte le réservoir, soit pendant la vidange des barriques, ne saurait dépasser 10 millimètres de mercure. C'est dire que la vaporisation de l'essence, dans ces conditions, est très peu abondante et ne saurait constituer un danger bien grave.

Il n'en est pas de même lorsque la gemme a été versée dans les chaudières à préparation, quand ces dernières, comme cela a lieu trop fréquemment dans les usines des Landes, ne sont point fermées par un couvercle. Dans ces chaudières, en effet, la gemme est chauffée jusqu'à fusion complète, c'est-à-dire jusqu'à une température d'environ 90°. Cette température étant supérieure au point d'inflammation de la gemme et probablement aussi à son point de combustion, il est très probable que la térébenthine contenue dans ces chaudières prendrait feu, si une flamme ou un corps incandescent venait en effleurer la surface. En outre, il est aisé de voir que le fonctionnement des chaudières répand dans l'atmosphère de l'usine des quantités notables de vapeur d'essence. A 90°, en effet, la tension des vapeurs de l'essence pure est de 91 millimètres de mercure; celle des vapeurs d'essence émises par une gemme normale est d'environ 50 millimètres. Cette circonstance, jointe à l'agitation dont la gemme est l'objet dans les chaudières à préparation et à la grande durée de son séjour dans ces chaudières, facilite grandement l'évaporation de l'essence. En fait, la perte d'essence par évaporation, résultant de l'emploi des chaudières ouvertes, telle qu'elle a pu être déterminée par les fabricants eux-mêmes en comparant leurs rendements de distillation à cru et à térébenthine, peut être évaluée de 6 à 10 kilogrammes par barrique de 340 litres. La contenance d'une chaudière étant généralement de 1,500 à 1,800 litres, soit environ 5 barriques, et les usines d'importance moyenne effectuant par jour deux préparations de térébenthine, ce qui correspond à un travail journalier de 10 barriques de gemme, nous voyons que la quantité de vapeur d'essence répandue par jour dans l'atmosphère de l'usine, par le fait des chaudières à préparation

(1) Nous supposons ici que cette manutention est effectuée à l'abri du soleil, ce qui est le cas ordinaire

(lorsque celles-ci ne sont pas fermées), peut être évaluée à une quarantaine de kilogrammes.

Le chargeoir, dans lequel est versée la térébenthine provenant des chaudières à préparation, ou encore, dans le cas où l'on distille à cru, la gemme elle-même sortant des barriques, constitue aussi, lorsqu'il n'est pas fermé, une source de vapeurs d'essence; il est en effet chauffé, comme les chaudières à préparation, mais à une température un peu moins élevée (70° au plus), où la tension des vapeurs d'essence émises par la gemme est plus faible (30 millimètres de mercure environ). La totalité de la gemme travaillée dans l'usine passe dans le chargeoir avant d'arriver dans l'alambic; mais, comme elle y séjourne peu de temps, il est permis de penser que la quantité de vapeur d'essence répandue dans l'atmosphère de l'usine, par le fait du chargeoir (lorsqu'il n'est pas fermé), est notablement inférieure à celle qui résulte du fonctionnement des chaudières à préparation.

Le passage des chaudières au chargeoir s'effectue en général au moyen de grandes cuillères, avec lesquelles on puise dans les chaudières la térébenthine refroidie, pour la verser sur des claies en paille ou des tamis en toile métallique, qui la filtrent, et d'où elle s'écoule dans le chargeoir par un conduit convenablement disposé. Toute cette manutention s'effectue en général à l'air libre, sans qu'aucun obstacle empêche les vapeurs émises par la térébenthine de se répandre dans l'atmosphère de l'usine; mais elle est assez rapide, et comme la température de la matière y est peu élevée (50° au maximum), elle ne présente pas plus de dangers que celle de la gemme avant son chauffage dans les chaudières.

Il faut noter cependant que les résidus de la préparation de la térébenthine (les griches, impuretés légères retenues par les claies en paille ou les tamis en toile métallique, — et le grep, impuretés lourdes restant, mélangées d'eau, au fond de la chaudière à préparation) restent imbibés de térébenthine, qui, se trouvant ainsi répandue sur des débris poreux, présentant une grande surface de contact avec l'air, est le siège d'une vaporisation active. Aussi ces résidus sont-ils généralement déposés, aussitôt après la filtration, dans des bassins pleins d'eau, où ils se refroidissent et cessent d'émettre des vapeurs combustibles.

Du chargeoir, la térébenthine ou la gemme passe dans l'alambic, où s'effectue la distillation. Cet appareil est forcément clos, et par suite ne

peut répandre au dehors de vapeurs combustibles : il ne communique avec l'atmosphère de l'usine que par l'intermédiaire du serpentin, dans lequel se condensent la vapeur d'eau et la vapeur d'essence émises dans la cucurbite. Si donc la condensation s'effectue normalement, c'est-à-dire si l'eau est renouvelée d'une façon suffisamment rapide dans la cuve de réfrigération (1), il ne sort de l'extrémité du serpentin que de l'eau et de l'essence liquide et froide (à 20° au maximum). Tout au plus peut-on signaler en outre quelques litres de fumées blanches incondensables, qui apparaissent au début de chaque distillation, avant que ne commencent à couler les liquides condensés ; l'étude chimique n'en a point été faite, de sorte qu'il est difficile de dire si elles sont combustibles ou non ; mais ces fumées sont, en tout cas, peu abondantes et ne sauraient constituer un danger bien sérieux.

Pendant la distillation, l'essence sortant du serpentin s'écoule dans le vase à décantation, où elle se sépare automatiquement de l'eau qui a distillé avec elle ; elle y est puisée soit au moyen d'une grande cuillère, soit au moyen d'une pompe, et transférée aussitôt soit dans des fûts, soit dans des réservoirs, généralement placés dans un bâtiment distinct du bâtiment principal de l'usine. Toute cette manutention de l'essence s'effectue en très peu de temps, à la température ordinaire, et, par conséquent, au-dessous du point d'inflammation de l'essence : il résulte des données numériques rappelées plus haut que la tension des vapeurs qu'elle émet dans ces conditions ne saurait dépasser 10 millimètres de mercure. La perte d'essence par vaporisation sera donc, ici encore, très faible, et ne sera pas susceptible de constituer, au point de vue de l'incendie, un risque sérieux.

Enfin, lorsque la distillation est terminée, on ouvre la vanne, le robinet ou le tampon qui ferme l'orifice de vidange situé à la base de l'alambic, et l'on procède à la coulée des produits secs et à leur filtration. Ces opérations s'effectuent au contact de l'air, la colophane fondue s'écoulant par un caniveau disposé à cet effet, jusqu'à des filtres superposés, qu'elle traverse pour tomber dans des cuves placées au-dessous ; de ces cuves, on la transfère enfin, au moyen de grandes cuillères, dans les fûts ou dans les plateaux où s'achèvent son refroidissement et sa solidification. Au sortir de l'alambic, la colophane

(1) Voir sur ce point notre brochure sur « La gemme landaise et son traitement », p. 63 et 90. Bordeaux, Feret, 1905.

fondue est à une température qui n'est jamais inférieure à 140°, qui est généralement voisine de 150°-160°, et qui, si l'opération est mal conduite et si le distillateur prolonge outre mesure le coup de feu final de la distillation, peut atteindre jusqu'à 170°. Dans ces conditions, la colophane fondue commence à émettre des vapeurs combustibles, avec d'autant plus de vivacité que son passage rapide dans le caniveau renouvelle constamment les portions de matière en contact avec l'atmosphère. Aussi voit-on, au-dessus du caniveau et au-dessus des filtres, se dégager d'abondantes vapeurs, pendant les quelques minutes que dure la vidange de l'alambic. Ces vapeurs sont principalement, comme nous l'avons dit plus haut, des vapeurs d'acides résiniques, de térébenthènes et d'heptène ; une certaine quantité de vapeur d'eau peut s'y trouver mélangée, si le coup de feu final n'a pas été suffisamment prolongé.

III. — Telles sont, brièvement résumées, les conditions dans lesquelles des vapeurs combustibles peuvent se dégager dans l'atmosphère d'une usine de résine, au cours de son fonctionnement normal. Le cas que nous venons d'envisager est, à ce point de vue, le plus défavorable de tous : c'est celui d'une usine du type le plus ancien, ne comportant aucun des perfectionnements que les industriels landais, depuis quelques années, apportent de plus en plus à leur outillage, et qui ont tous pour conséquence de diminuer les risques d'incendie en atténuant les chances d'émission, dans l'atmosphère de l'usine, de vapeurs combustibles. Rappelons brièvement ici les principaux de ces perfectionnements.

Tout d'abord, le réservoir à gemme (le barque) est supprimé ; les barriques sont conservées pleines et bouchées, jusqu'au jour de l'emploi, dans un bâtiment éloigné de l'atelier de distillation ; de là, on les fait rouler jusqu'à une trémie extérieure à cet atelier, au-dessus de laquelle on les vide ; cette trémie se continue par un conduit qui, traversant le mur de l'atelier, débouche dans l'appareil à préparation. La manutention de la gemme froide est ainsi réduite à son minimum et se trouve effectuée tout entière hors de l'atelier, au grand air, dans des conditions telles, par conséquent, qu'elle ne puisse introduire aucune vapeur combustible dans l'atmosphère de l'usine.

D'autre part, l'appareil à préparation, au lieu d'être ouvert, est clos par un couvercle à joint hydraulique, parfois même par un couvercle

fixe muni d'un trou d'homme pour le nettoyage. On évite ainsi, à la fois, les pertes d'essence par évaporation que comporte la préparation de la térébenthine en chaudière ouverte, et les risques d'incendie qui en sont la conséquence. La filtration de la térébenthine au sortir de cet appareil se fait aussi en vase clos; clos également est le bassin de repos et de clarification où la matière filtrée attend l'instant de sa distillation, ainsi que le monte-jus qui, se substituant au chargeoir des vieilles usines, envoie dans l'alambic une charge de térébenthine. D'un autre côté, la vidange des résidus de la préparation s'effectue par un conduit clos, traversant le mur de l'atelier, et par lequel le grep s'écoule jusque dans des bassins pleins d'eau disposés à l'extérieur. De la sorte, la gemme se trouve conduite de la trémie, où se vident les barriques, jusqu'à l'alambic, sans s'être trouvée, à aucun moment, en contact avec l'atmosphère de l'atelier, et sans avoir pu, par conséquent, y émettre de vapeurs combustibles.

En outre, la condensation de l'eau et de l'essence se fait dans un condenseur clos, dans lequel une pompe à vide permet d'entretenir une pression inférieure à la pression atmosphérique; sous la condition que les gaz évacués par la pompe à vide soient rejetés par elle à l'extérieur de l'usine, on évite ainsi totalement le dégagement, dans l'atmosphère de l'atelier, des fumées blanches, peut-être combustibles, qui marquent le début de chaque opération. La séparation de l'essence et de l'eau condensées se fait dans un séparateur également clos, d'où une pompe à essence envoie directement l'essence dans des réservoirs situés dans un bâtiment distinct et éloigné. De la sorte, aucun gaz, aucune vapeur combustible, provenant des produits volatils de la distillation, ne peut se répandre dans l'atmosphère de l'atelier.

Enfin, il en sera de même en ce qui concerne les vapeurs combustibles pouvant émaner des produits fixes de la distillation, si l'on prend l'habitude d'effectuer aussi en vase clos la coulée et la filtration des produits secs, en raccordant, à la fin de chaque machinée, le tuyau de vidange de l'alambic avec un wagonnet clos contenant les tamis nécessaires pour la filtration, et d'où la colophane filtrée, refroidie à l'abri de l'air jusqu'au voisinage de 100°, sera, par la simple manœuvre d'un robinet ou d'un tuyau de vidange, décantée dans les plateaux ou dans les fûts. Ce dernier perfectionnement, s'ajoutant à ceux que nous avons signalés plus haut et qui ont déjà reçu la sanction de la pratique industrielle, permettrait de réaliser intégralement

ce programme : distiller la gemme sans que, depuis son entrée dans l'atelier jusqu'à l'arrivée de l'essence dans les réservoirs et des produits secs dans les plateaux ou les fûts, ni la gemme ni ses constituants ne subissent le contact de l'air. Au point de vue des risques d'incendie, l'importance de ce programme est évidente : elle ne l'est pas moins au point de vue de la production des colophanes incolores, maintenant que l'on sait quel rôle joue l'oxygène de l'air dans la coloration des produits secs (1).

IV. — Après avoir montré dans quelles conditions des vapeurs combustibles peuvent se dégager dans l'atmosphère d'une usine de résine, il reste à examiner comment ces vapeurs peuvent parvenir au contact d'une flamme ou d'un corps incandescent, et par suite prendre feu. Ce contact est indispensable pour que l'inflammation se produise : c'est une erreur que de prétendre, comme on l'a fait parfois, que les vapeurs dégagées dans des chaudières ouvertes pendant la préparation de la térébenthine, ou dans un caniveau ouvert pendant la coulée des produits secs, peuvent provoquer un incendie par leur simple contact avec l'air; aux températures, certainement inférieures à 200°, qui sont réalisées dans ces opérations, le contact de l'air avec les vapeurs d'essence émises par la gemme ou avec les vapeurs d'acides résiniques et d'essence vive émises par la colophane ne peut suffire à les enflammer : comme nous l'avons vu plus haut, il faut, en outre, pour que l'inflammation se produise, le contact d'un corps porté à une température d'au moins 800°.

Il importe donc qu'aucune flamme, qu'aucun corps incandescent ne puisse se trouver dans le voisinage des vapeurs combustibles que peut contenir l'atmosphère de l'atelier. Dans ce but, il faut tout d'abord qu'un règlement, sévèrement établi et rigoureusement appliqué, interdise formellement au personnel ouvrier de fumer ou de faire usage d'allumettes, pour un motif quelconque, à l'intérieur de l'atelier ou dans son voisinage immédiat. Il faut ensuite, dans le cas où la durée du travail journalier exigerait l'emploi d'un éclairage artificiel, que cet éclairage soit installé de manière à ne pouvoir, en aucune façon, pro-

(1) Voir à ce sujet J. Labatut, « Sur la coloration de la colophane » (Bordeaux, Feret, 1903), et nos « Rapports sur le fonctionnement du Laboratoire de chimie appliquée à l'industrie des résines » pendant les années 1902-1903, 1903-1904 et 1904-1905.

voquer l'inflammation des vapeurs combustibles : que par exemple, s'il s'agit d'éclairage électrique, les canalisations, les interrupteurs, les plombs fusibles, soient disposés à l'extérieur de l'atelier, les lampes seules pénétrant à l'intérieur, et que ces dernières soient, d'ailleurs, hermétiquement séparées de l'atmosphère intérieure par des cages ou des cloches en verre, de telle sorte que les courts-circuits qui se produisent parfois dans les douilles ne risquent pas de provoquer d'incendie. Il faut, en outre, que le paratonnerre surmontant la cheminée de l'usine soit installé de manière à constituer une protection et non un danger, c'est-à-dire que le câble métallique qui le relie à l'eau d'un puits ou d'une nappe souterraine soit bien isolé et ne passe à proximité d'aucune des pièces métalliques de l'usine; que, d'autre part, toutes celles-ci — ossature métallique des bâtiments, appareils métalliques de l'atelier — soient reliées métalliquement entre elles et avec le sol, par l'intermédiaire de pièces de fonte enfouies dans le sol humide. Il faut enfin — et c'est là le point capital — que la source de chaleur nécessaire au fonctionnement de l'usine ne risque point de provoquer sa destruction.

Dans la plupart des usines landaises, le chauffage de l'alambic, des chaudières à préparation et du chargeoir se fait à feu nu, c'est-à-dire au moyen de fourneaux chauffés au bois, dont la flamme vient lécher le fond de la cucurbite ou des chaudières et se rend ensuite à la cheminée par des carneaux passant sous le chargeoir. Ces fourneaux traversent le mur qui ferme l'atelier, de telle sorte que leur ouverture, par laquelle le chauffeur introduit le combustible et entretient le feu, se trouve hors de l'atelier, de l'autre côté de ce mur, dans un bâtiment annexe (chaufferie) qui lui est adossé. Si les fourneaux sont bien construits et en bon état, ils ne doivent comporter aucune ouverture, aucune fissure les faisant communiquer avec l'atmosphère de l'atelier; si, d'autre part, — et cette condition n'est pas moins essentielle, — la chaufferie est complètement séparée de l'atelier, sans aucune porte de communication qui permette de passer directement de l'une dans l'autre, il est évident que les vapeurs combustibles que peut contenir l'atmosphère de l'atelier ne pourront venir s'enflammer au contact des flammes du foyer.

Dans un certain nombre d'usines, le chauffage des appareils de préparation et de distillation s'effectue par l'intermédiaire de la vapeur d'eau ou — ce qui revient au même au point de vue qui nous occupe

ici — de l'eau chaude sous pression. Ces dispositifs, communément désignés par le nom de « procédés à vapeur », présentent des garanties particulières au point de vue des risques d'incendie. En premier lieu, l'existence, sur les générateurs de vapeur, d'une soupape de sûreté s'ouvrant automatiquement quand la pression y atteint une valeur déterminée, garantit d'une façon absolue que la température, dans les appareils desservis par la vapeur (ou l'eau chaude sous pression) qui en émane, ne peut dépasser une valeur déterminée; par exemple, si la soupape de sûreté s'ouvre lorsque la pression atteint 10 atmosphères, on est assuré que la température des appareils chauffés par la vapeur (ou l'eau sous pression) ne peut dépasser 180° : garantie précieuse, à laquelle ne saurait équivaloir, dans le cas du chauffage à feu nu, la confiance plus ou moins grande que peut avoir l'industriel dans l'habileté de son distillateur. En second lieu, les procédés à vapeur permettent de réaliser, bien plus facilement que le chauffage à feu nu, la séparation complète de la chaufferie, contenant les générateurs de vapeur et les foyers qui les chauffent, et de l'atelier, contenant les appareils où cette vapeur est utilisée : il devient possible, dans ce cas, non seulement de disposer la chaufferie et l'atelier dans deux locaux distincts, mais contigus, et séparés par un mur que ne traverse aucune porte de communication, — mais même d'en faire deux bâtiments indépendants, ne communiquant l'un avec l'autre que par le tuyau, calorifiquement bien isolé, qui conduit la vapeur à l'atelier.

Enfin, il ne faut pas oublier que les vapeurs d'essence, comme les vapeurs d'essence vive, sont lourdes (la densité de vapeur de l'essence, ainsi que des deux térébenthènes de Renard, est de 4,7; celle de l'heptène est de 3,3, et celle des acides résiniques est voisine de 10, celle de l'air étant prise comme unité); qu'elles ont, par suite, une tendance, dans un local insuffisamment ventilé, à s'étaler sur le sol comme le ferait un liquide et à atteindre ainsi des points très éloignés de leur lieu d'émission. C'est pour cette raison qu'il est dangereux de laisser, entre la chaufferie et l'atelier, une porte de communication; s'il est exact, comme on l'a parfois prétendu, que des usines de résine aient pris feu sans cause apparente au moment d'une coulée de produits secs, la cause en est certainement dans l'existence d'une porte de communication permettant l'écoulement des vapeurs, au ras du sol, du caniveau de vidange au foyer de la chaufferie. C'est pour la même raison, enfin, qu'il importe surtout d'assurer dans l'atelier une

ventilation rationnelle, entraînant constamment dans l'atmosphère extérieure les vapeurs combustibles qui peuvent être émises dans les différents cas énumérés plus haut.

En résumé, nous voyons qu'il est possible de réaliser actuellement des usines de résine remplissant intégralement les deux conditions ci-après : pas de vapeurs combustibles dans l'atmosphère de l'atelier, pas de flamme ou de corps incandescent dans l'atelier ou dans son voisinage immédiat. Il résulte des faits que nous avons signalés au début de ce travail que de telles usines ne comportent aucun risque d'incendie tenant à la nature propre des substances mises en œuvre.

Sur le Congrès de chimie appliquée tenu à Rome en avril 1906;

Par M. BARTHE.

M. Barthe fait un compte rendu sommaire des communications scientifiques faites par quelques membres du Congrès international de chimie appliquée tenu à Rome du 26 avril au 3 mai dernier.

M. Denigès a fait trois communications :

La première, sur l'emploi de la flamme du magnésium comme excitation des phénomènes de fluorescence et sur l'application de cette propriété à la recherche de quantités infinitésimales de quinine dans les liquides;

La seconde, sur l'influence des sels halogènes sur la fluorescence d'une solution de sulfate de quinine;

La troisième, sur la généralisation de la « méthode chronométrique » en chimie analytique quantitative, et son emploi aux dosages de nombreux corps organiques et minéraux.

M. Vigouroux a fait connaître les propriétés d'un certain nombre d'alliages de fer avec quelques métaux, et en particulier celle du ferromolybdène. Il a présenté, en outre, un travail de son préparateur, M. Arrivaut, sur les propriétés de quelques alliages.

M. Barthe a indiqué la méthode de choix qui, à son avis, doit être employée pour la recherche du mercure dans les empoisonnements occasionnés par ce métal: la destruction de la matière organique, l'isolement du mercure, sa caractérisation et son dosage ont fait l'objet

de recherches particulières et d'études comparatives dont il a donné les conclusions.

M. Carles avait adressé un important mémoire sur le dosage de l'acide tartrique dans les tartres bruts du commerce; les conclusions de ce travail avaient d'ailleurs été développées antérieurement par l'auteur en séance de la Société.

Sur la reproduction de l'anguille;

Par M. Ch. PÉREZ.

Voir *Revue scientifique*, tome V, page 729 (5e série).

Séance du 31 mai 1906.

PRÉSIDENCE DE M. DE NABIAS

Variations d'état éprouvées par le Carbone amorphe sous l'influence d'oscillations de température;

Par M. O. MANVILLE.

Dans une note parue aux *Procès-verbaux de la Société des Sciences physiques et naturelles de Bordeaux* (1), nous avons fait connaître une partie de nos recherches sur « *Les modifications d'état éprouvées par le carbone amorphe sous l'influence d'oscillations de température* » et nous avons montré que les déductions logiques de nos expériences permettaient d'énoncer les trois propositions suivantes :

I. *Étant donné un carbone amorphe* (ce mot étant pris dans le sens bien défini que nous avons donné dans une précédente note) (2), *préparé d'une façon telle qu'il puisse être considéré comme étant dans un état physique et chimique bien déterminé, si on le porte dans un courant d'oxygène dont la vitesse est réglée de façon à permettre aux*

(1) Séance du 20 juillet 1905.

(2) *Action de l'oxygène sur le carbone amorphe* (*Procès-verbaux de la Société des Sciences physiques et naturelles de Bordeaux*, séance du 20 juillet 1905).

réactions d'avoir le temps de s'accomplir réellement, d'une température initiale T_0 *à une température finale* T_1, *pour le laisser ensuite se refroidir lentement dans le vide de cette température* T_1 *à la température* T_0, *et cela autant de fois qu'on le voudra, il se produira par combinaison directe de l'oxygène et du carbone : 1° de l'anhydride carbonique, 2° de l'oxyde de carbone, mais à une pression donnée, les températures de formation de ces deux gaz, au lieu d'être fixes, varieront d'une façon notable et sembleront atteindre des températures limites qui sont indépendantes du temps et du nombre d'oscillations auxquelles on soumettra le carbone à partir de ce moment, ces températures limites correspondant à un état limite vers lequel le carbone semble tendre sous l'influence de ces oscillations de température.*

II. *Si, cet état limite étant atteint, on porte pendant un temps déterminé ce carbone dans le vide, de la température* T_0 *à une température* T_2 *supérieure à* T_1, *puis qu'on le laisse refroidir lentement dans le vide de cette température* T_2 *à la température* T_0, *et qu'ensuite on recommence sur lui une nouvelle série d'oscillations de température comprises entre les limites* (T_0, T_1), *on constate :*

1° Que par le fait de la perturbation (T_0, T_2) *les points de réaction de l'anhydride carbonique et de l'oxyde de carbone se sont déplacés; que les températures qui les caractérisent ont repris des valeurs inférieures à celles qu'elles avaient avant la perturbation* (T_0, T_2), *mais supérieures toutefois aux valeurs initiales qu'elles avaient prises dans la première expérience. Ces nouvelles températures caractérisant un nouvel état du carbone qui est différent de l'état limite dans lequel il avait été pris avant la perturbation* (T_0, T_2) *et qui est différent aussi de l'état initial dans lequel il avait été pris au début des expériences.*

2° Si, sur ce nouvel état, on effectue une nouvelle série d'oscillations entre les limites de température (T_0, T_1), *l'expérience indique un nouveau déplacement des points de réaction, avec tendance vers des points limites, caractérisés par des valeurs limites de la température, qui sont un peu supérieures aux valeurs limites atteintes dans la première série d'expériences.*

III. *Si, sur ce deuxième état limite, on effectue une nouvelle perturbation* (T_0, T_2) *d'une durée égale à la première, on constate une nouvelle modification des points de réaction de l'anhydride carbonique et de*

l'oxyde de carbone. Les températures caractérisant ces points de réaction reprennent des valeurs inférieures à celles qu'elles avaient dans le deuxième état limite, mais supérieures toutefois à celles qu'elles avaient dans l'expérience identique faite sur le premier état limite.

Si, sur ce nouvel état du carbone, on effectue une nouvelle série d'oscillations de température entre les limites (T_0, T_1), *le phénomène constaté dans les expériences précédentes se reproduit; les points de réaction de l'anhydride carbonique et de l'oxyde de carbone sont à nouveau déplacés, et les températures qui les caractérisent retendent vers de nouvelles limites qui sont un peu supérieures aux températures limites atteintes dans les deux premières séries d'expériences.*

Il était peu probable que de semblables variations fussent dues au simple hasard; les phénomènes observés se présentaient avec un caractère trop net pour qu'on puisse également les attribuer au carbone qui avait servi à nos expériences. De plus, il était à présumer que d'autres propriétés devaient accompagner ces modifications et que l'étude que nous avions faite était incomplète. Il était donc nécessaire de reprendre ces expériences et de les varier, afin de voir jusqu'à quel point les inductions suggérées par les premières pouvaient être vérifiées, et étendre, si possible, le champ de ces faits nouveaux. Les résultats que nous allons donner constituent le résumé des nombreuses expériences que nous avons faites à ce sujet.

§ I. *Variations d'état éprouvées par le carbone amorphe sous l'influence d'oscillations de température comprises entre des limites données* (T_0, T_1).

Du fusain mis en poudre depuis six mois et conservé dans un flacon pour le mettre à l'abri des poussières a subi de ce chef des variations de température quotidiennes d'environ 5° centigrades; passé au tamis afin d'obtenir des conditions physiques identiques à celles de nos premières expériences et traité comme nous l'avons indiqué dans notre note du 20 juillet 1905 [1], il a été placé dans un tube à réaction; ce carbone étant chauffé au contact d'un courant d'oxygène ayant

[1] *Action de l'oxygène sur le carbone amorphe, températures de formation de l'anhydride carbonique et de l'oxyde de carbone (Procès-verbaux des séances de la Société des Sciences physiques et naturelles de Bordeaux,* 20 juillet 1905).

une vitesse bien déterminée, l'expérience constate qu'il se forme :

De l'anhydride carbonique.	CO^2 à.	90°
De l'oxyde de carbone. . .	CO à.	160°

Soumis dans ces conditions à une série d'oscillations de température comprises entre les limites $T_0 = 15°$, $T_1 = 350°$ et refroidi lentement dans le vide, ce charbon donne au bout de 20 oscillations les températures de formation suivantes :

CO^2	CO
240°	298°
242°	300°
240°	299°
241°	300°
240°	298°
242°	300°
240°	

Ce qui nous permet de prendre pour températures limites :

CO^2 à	240°
CO à	300°

A partir de ce moment, le carbone paraît avoir atteint un premier état limite pour lequel les oscillations de température comprises entre $T_0 = 15°$ et $T_1 = 350°$ n'ont plus sur lui d'action bien sensible.

Pris dans cet état limite, il a été porté dans le vide à 450° et a subi à la suite de cette perturbation un refroidissement *très lent;* dans cet état, il a été placé dans un tube à réaction et, les conditions expérimentales restant les mêmes que celles réalisées dans les expériences précédentes, l'expérience a donné pour températures de réaction :

CO^2	97°
CO.	220°

L'état de ce carbone n'est donc plus le même que l'état limite qu'il possédait avant la perturbation ($T_0 = 15°$, $T_2 = 450°$) et n'est plus le même aussi que l'état initial. De plus, ce nouvel état est

susceptible de variations sous l'influence d'oscillations de température comprises entre les limites $T_0 = 15°$, $T_1 = 350°$ et, au bout de 20 oscillations, l'expérience constate un nouvel état limite caractérisé par les températures de formation :

CO^2	245°
CO	305°

Les résultats de l'expérience sont :

CO^2	CO
242°	305°
245°	303°
243°	306°
246°	305°
245°	306°

Sur ce deuxième état limite on peut exécuter des expériences identiques à celles effectuées sur le premier, et ce carbone passe par de nouveaux états caractérisés par les températures suivantes :

1re phase.	CO^2	112°
	CO	300°
2e phase.	CO^2	248°
	CO	310°

Ces résultats sont, comme on le voit, en concordance parfaite avec l'énoncé des propositions que nous avons rappelées au début de cette note.

Une objection peut cependant être faite à ces expériences ; on peut en effet remarquer que les températures de formation de CO^2 et de CO étant différentes d'au moins 100°, l'anhydride carbonique formé dans cet intervalle aux dépens du carbone peut modifier à chaque oscillation non seulement la masse de ce dernier, mais encore l'état de sa surface, et il se pourrait fort bien que ces variations des conditions expérimentales puissent être justement celles que l'on constate.

Tout d'abord, nous ferons remarquer que s'il en était ainsi, cette objection devrait encore subsister lorsque nous atteignons un état limite. Or l'expérience constate que lorsque cet état limite est atteint,

les températures de formation de CO^2 et de CO restent sensiblement les mêmes pendant les cinq ou six expériences que l'on fait pour s'assurer de l'existence de cet état limite. Or, pendant ces expériences les variations de conditions expérimentales continuent à se produire, et n'ont l'air d'influencer en rien les résultats obtenus.

Pour enlever cependant toute portée à cette objection, nous avons fait une nouvelle série de recherches, dans lesquelles nous nous sommes attaché à réaliser des conditions se rapprochant autant que possible de celles qui sont implicitement obtenues dans l'énoncé du problème à résoudre. Les principes qui nous ont guidé dans cette voie sont les suivants :

1° *Augmentation de la sensibilité de la méthode employée pour déterminer les points de réaction;*

2° *Diminution des causes d'erreur pouvant provenir de la variation de la masse du carbone, et de l'état de sa surface par suite de sa combinaison avec l'oxygène.*

Il n'entre pas dans le plan de cette note de nous étendre sur les moyens mis en œuvre pour réaliser ces deux conditions; nous nous contenterons de faire remarquer que, grâce à eux, nous avons pu déterminer les températures de réaction avec une très grande précision et dans des conditions essentiellement comparables. De plus, comme dans cette série d'expériences, nous nous sommes limité à l'observation de la température de formation de CO^2, nous pouvions, dès l'apparition des premières traces de CO^2, mettre immédiatement le charbon dans le vide et le porter ainsi à la température de 350°, rendant négligeable à chaque oscillation la variation de la masse du carbone en expérience et l'état de sa surface.

La série des expériences précédentes, reprise avec ces conditions expérimentales, nous a conduit aux mêmes résultats. Nous avons atteint un même état limite et la différence n'a porté que sur le nombre des oscillations à faire pour l'atteindre. Ce n'est en effet qu'au bout de la vingt-cinquième oscillation que nous avons pu constater un point de réaction de CO^2 sensiblement fixe.

Mais les conditions de ces expériences nous conduisent à modifier un peu l'énoncé de la proposition I et à lui substituer le suivant : « *Etant donné un carbone amorphe, préparé d'une façon telle qu'il puisse être considéré comme étant dans un état physique et chimique bien déterminé, si on le porte dans le vide d'une température initiale* T_0

à une température finale T_1 *pour le laisser ensuite refroidir lentement de la température* T_1 *à la température* T_0, *et cela autant de fois qu'on le voudra; puis si, pour déterminer son état, on se sert d'un courant d'oxygène bien réglé et d'une vitesse telle que les réactions aient le temps de s'accomplir réellement, il se produira chaque fois par combinaison directe de l'oxygène et du carbone: 1° de l'anhydride carbonique, 2° de l'oxyde de carbone; mais, à une pression donnée, les températures de formation de ces deux gaz, au lieu d'être fixes, varieront d'une façon notable et sembleront atteindre des températures limites qui sont indépendantes du temps et du nombre d'oscillations de température comprises entre les limites* (T_0, T_1) *auxquelles on soumettra le carbone à partir de ce moment. Ces températures correspondant à un état limite vers lequel semble tendre le carbone sous l'influence de ces oscillations de température.* »

§ 2. *Influence des températures limites des oscillations sur la température qui caractérise l'état limite vers lequel tend le carbone qui y est soumis.*

Nous nous sommes demandé si la limite supérieure T_1 d'une oscillation avait de l'influence sur la température limite qui caractérise un état limite du carbone et si, en prenant T_1 supérieure ou inférieure à 350°, nous pourrions atteindre soit le même état limite, soit un état limite différent.

Nous allons voir quelle réponse l'expérience a faite à cette question.

Un charbon initial, identique à celui des expériences précédentes et ayant subi le même traitement préliminaire, a été mis dans le tube à réaction.

Au commencement des expériences, la masse de ce charbon était	0 gr. 477
A la fin	0 gr. 417
La variation de masse avait donc été de .	0 gr. 060

La température de formation de CO^2 fut seule observée.

Les températures limites d'une oscillation furent :

$$T_0 = 15°, \ T_1 = 300°.$$

Dans ces conditions, l'allure des phénomènes est restée la même et la température initiale de formation de l'anhydride carbonique a été :

CO^2 . . . . 85°

Quant à la température limite, correspondant à un état limite du carbone, elle a été.

CO^2 . . . . 196°

L'expérience donne

CO^2
195°
196°
195°
197°
195°

Mais, pour atteindre cette température limite, il a fallu effectuer 40 oscillations (15°, 300°).

Ainsi, *si l'on fait varier les limites des oscillations de température, cette variation entraîne une variation correspondante de la température qui caractérise l'état limite vers lequel peut tendre le carbone que l'on soumet à ces oscillations.*

Sur certains alliages de fer avec le nickel et avec le cobalt;

Par Em. VIGOUROUX.

Par les méthodes suivies dans des opérations antérieures, nous avons cherché à former des alliages de fer soit avec le nickel, soit avec le cobalt.

1er essai (aluminothermique). — Nous prenons :

Oxyde rouge de fer	300	grammes.
Oxyde de nickel.	20	—
Nickel réduit	30	—
Aluminium en poudre	95	—

nous mélangeons intimement ces substances bien sèches et nous provoquons leur réaction, dans un creuset brasqué à la magnésie,

avec une amorce à l'oxyde de nickel préparée avec : aluminium fin, 2,5 grammes; oxyde de nickel : 10 grammes; amorce qui s'enflamme très facilement.

La réaction ainsi produite donne naissance à un culot homogène, à structure fibreuse, un peu cassant, mais ne se pliant pas, doux à la lime, pesant 180 grammes et renfermant 22,67 p. 100 de nickel.

Nous en prélevons 12,1880 grammes et nous les mettons en contact avec de l'acide chlorhydrique à 25 p. 100, bouilli et froid, dans un matras parcouru par un courant d'hydrogène. L'attaque est à peu près nulle à froid ; en chauffant légèrement pendant une journée environ, on voit la liqueur prendre peu à peu une couleur verte et, lorsque l'action est presque terminée, on filtre le produit non encore attaqué ; on le lave successivement à l'eau, à l'alcool, à l'éther et on le sèche à l'étuve à une douce chaleur. Son poids n'est plus que de 0,756 grammes, ce qui correspond à une perte très élevée; ce résidu, soumis à l'analyse, indique des proportions de fer et de nickel voisines des précédentes.

2[e] *essai* (aluminothermique). — Nous mettons en réaction :

Oxyde de fer noir.	300	grammes.
Oxyde de nickel	30	—
Aluminium	95	—

La réaction s'effectue avec grande vivacité et, malgré cela, sans la moindre projection. Le culot présente une structure fibreuse comme précédemment et se laisse limer facilement; il renferme environ 5 p. 100 de nickel.

Nous prenons 6,78 grammes de l'alliage en limaille que nous soumettons à l'action de l'acide chlorhydrique à 25 p. 100. En chauffant progressivement, l'attaque s'amorce, puis continue tout doucement. Dès qu'il ne reste qu'un faible résidu, nous le séparons comme précédemment, puis le soumettons à l'analyse : sa teneur en nickel est encore restée sensiblement la même que dans le culot brut.

3[e] *essai* (aluminothermique). — Nous prenons :

Oxyde noir de fer	300	grammes.
Oxyde de nickel.	30	—
Aluminium.	90	—

Nous obtenons un culot pesant 150 grammes et renfermant 14,44 p. 100 de nickel.

Nous prélevons 5,519 grammes que nous fragmentons et que nous traitons par une solution alcoolique à 20 p. 100 d'acide acétique cristallisable. Après les avoir abandonnés un certain nombre de jours à une douce chaleur, nous lavons et séchons le résidu non encore attaqué. La perte a été de 21,4 p. 100 et l'analyse donne : fer : 84,41 p. 100; nickel : 15,04; total : 99,45.

Nous mettons le produit résiduel en attaque dans l'acide acétique en solution alcoolique à 50 p. 100, toujours dans un courant d'hydrogène. Après trois jours de contact, ce qui a entraîné une perte de 40 p. 100, l'analyse donne pour la substance non attaquée : fer : 82,81; nickel : 16,91 p. 100; total : 99,72.

Enfin, une troisième action du même liquide acide, chauffé au voisinage de son point d'ébullition, a abandonné un très faible résidu qui est encore analysé; il contenait : fer : 81,53; nickel : 18,27 p. 100; total : 99,80.

4e essai (action directe). — En chauffant fortement dans l'hydrogène un mélange de fer et de nickel en poudre, sur une nacelle de magnésie placée à l'intérieur d'un tube en porcelaine, on a formé un alliage fondu, homogène, à limaille très magnétique. Il renfermait : fer : 73,32; nickel : 26,60 p. 100; total : 99,92

Un essai effectué en en attaquant 5,863 grammes dans l'acide acétique chaud et en solution aqueuse à 50 p. 100, jusqu'à disparition de plus de la moitié, a fourni un résidu contenant : fer : 71,87; nickel : 27,85 p. 100; total : 99,72.

Tous ces essais montrent que, bien que dans certain cas l'action des acides ait pour résultat d'élever sensiblement la teneur en nickel, il n'est guère possible, après ces premières expériences, de rien affirmer sur l'existence ou la non-existence de composés définis de fer et de nickel.

Mode d'analyse. — Dissoudre l'alliage dans l'acide chlorhydrique et additionner de quelques gouttes d'acide azotique; précipiter le fer par l'ammoniaque et redissoudre son précipité dans l'acide chlorhydrique chaud, puis faire agir de nouveau l'ammoniaque, enfin d'en séparer la totalité du nickel. Transformer en sulfate les liqueurs contenant le nickel et le doser par électrolyse.

Alliages de fer et de cobalt. — Nous prenons :

Oxyde de fer noir	300	grammes.
Oxyde de cobalt.	20	—
Aluminium.	90	—

L'oxyde de cobalt provient de la calcination de l'oxalate, et l'amorce est constituée par : oxyde de cobalt : 10 grammes ; aluminium fin : 2,50 grammes.

La réaction s'effectue sans difficulté ; le culot pèse 170 grammes ; non cassant, mais susceptible d'être amené à l'état de limaille ; il renferme 2,45 p. 100 de cobalt.

Nous en prélevons 8,05 grammes et les introduisons dans un matras parcouru par un courant d'hydrogène et renfermant une solution alcoolique à 50 p. 100 d'acide acétique cristallisable. L'attaque est nulle à froid, mais elle se produit avant l'ébullition et se prolonge pendant vingt-quatre heures, puis est continuée avec une nouvelle quantité de liquide ; finalement, le culot a perdu 50 p. 100 de son poids, et le résidu, soigneusement lavé et séché, accuse à l'analyse : fer : 95,80 ; cobalt : 3,53 p. 100 ; total : 99,33. Ce qui montre qu'il s'est à peine enrichi en cobalt.

Les résultats sont donc comparables à ceux obtenus avec le nickel ; le mode d'analyse est le même.

Note sur un mycélium et des mycorrhizes se rapportant très probablement à « Tuber melanosporum » ;

Par M. G. BOYER.

J'ai décrit précédemment (1) un mycélium qui se rencontre très abondamment dans les truffières et qui se fixe aux racines des chênes pour former avec elles des mycorrhizes. Ce mycélium envahit les plus fines radicelles et les entoure comme d'une sorte de fourreau blanc d'où

(1) G. Boyer, *Note sur un mycélium très commun dans les truffières* (*Procès-verbaux de la Société Linnéenne de Bordeaux,* 4 février 1903).

partent des cordons mycéliens à peu près cylindriques qui se ramifient fréquemment dans le sol. L'examen microscopique montre que chaque cordon est formé par la juxtaposition de tubes mycéliens cloisonnés ayant de 2 à 3 μ d'épaisseur. Le nombre de tubes qui constituent un cordon varie de une à plusieurs dizaines suivant la grosseur de ce cordon.

Les cordons dont il s'agit ne sont pas lisses. Sur tout leur pourtour et à de faibles intervalles, il en part des tubes simples qui, parvenus à quelques centièmes de millimètre de leur point de départ, se courbent et se soudent fréquemment les uns aux autres en formant des anses. Ils se terminent souvent par des sortes de crochets, ce qui fait que l'ensemble s'attache très aisément aux objets avec lesquels on les met en contact.

Ces anses constituent un caractère de grande importance, semble-t-il, pour la reconnaissance du mycélium en question supposé truffier. Un autre caractère macroscopique assez commum, c'est la terminaison en fourche des cordons quand on les arrache de la terre, fourche due très probablement à la rupture de la ramification de ce mycélium.

Les radicelles qui constituent les mycorrhizes se trouvent souvent rapprochées en très grand nombre formant des touffes facilement reconnaissables aux fourreaux blancs, soyeux et même plumeux des mycorrhizes. Les cordons qui en partent se ramifient abondamment dans le sol de la manière que je viens d'indiquer, en prennent possession, le rendent friable, et le dépouillent de presque toutes les plantes, même les plus inférieures, qui y vivaient avant lui.

Ce mycélium, caractérisé ainsi que je viens de l'indiquer, est tellement abondant dans les truffières que l'on ne peut s'empêcher de penser que l'on a bien affaire au mycélium truffier.

Les échantillons que je présente à la Société et qui montrent très nettement, même à l'œil nu, les mycorrhizes ainsi que les cordons qui en partent, ont été recueillis chez M. le Dr Pradel, à Sorges (Dordogne), dans des truffières en pleine production où le mycélium existe en très grande abondance. Mes recherches tendent à montrer ses connexions avec l'appareil reproducteur, la truffe, qui, d'après les observations des cultivateurs, apparaît après les pluies d'été ou d'automne.

Évolution générale de la théorie cellulaire;

Par M. Ch. PÉREZ.

Cette communication sera imprimée dans les Mémoires de la Société.

Séance du 14 juin 1906.

PRÉSIDENCE DE M. DE NABIAS

Variations d'état éprouvées par le carbone amorphe sous l'influence de la température;

Par M. O. MANVILLE.

Étant donné un carbone amorphe pris dans des conditions physiques et chimiques bien déterminées, nous avons vu dans une note précédente (1) que sous l'influence d'oscillations de température l'état de ce carbone ne restait pas invariable, qu'il éprouvait au contraire des variations d'une oscillation à une autre et que, pour des oscillations d'amplitude donnée, ces variations, au lieu de continuer à se produire, prenaient des valeurs de plus en plus petites au fur et à mesure que croissait le nombre des oscillations. De plus, nous avons vu que l'expérience nous permettait de concevoir, pour des oscillations d'amplitude donnée, un état limite vers lequel tendraient les divers états par lesquels ce carbone passe sous l'influence des oscillations de température auxquelles il est soumis.

Mais ces résultats ne s'appliquent qu'aux différences d'état présentées à une température donnée, sous une pression donnée, par un carbone amorphe, quand on passe d'une oscillation à une autre, et l'énoncé des propositions en lesquelles nous les avons traduits d'une façon plus explicite ne nous fournit aucun renseignement sur les dif-

(1) *Variations d'état éprouvées par le carbone amorphe sous l'influence d'oscillations de température* (*Procès-verbaux des séances de la Société des Sciences physiques et naturelles de Bordeaux*, séance du 31 mai 1906). Voir aussi *C. R. de l'Académie des Sciences*, t. CXLII, n° 22, p. 1190, 28 mai 1906.

férences d'état que peut présenter le carbone à une même température et sous une pression donnée, dans l'intervalle d'une même oscillation. Autrement dit, nous ne savons pas par quels états passe le carbone lorsqu'on le porte dans le vide d'une température T_0 à une température T_1 et qu'on le laisse refroidir *lentement*, dans le vide de la température T_1 à la température T_0. La question, bien que délicate à résoudre, n'est pas cependant du domaine de l'impossible. On peut en effet se proposer de résoudre le problème suivant : *A une température* τ, *comprise entre les limites de température* (T_0, T_1) *d'une oscillation, et pour une pression donnée, le carbone amorphe passe-t-il par le même état, lorsqu'on le chauffe lentement de* T_0 *à* T_1 *ou lorsqu'on le laisse refroidir lentement de* T_1 *à* T_0?

Pour avoir la réponse à cette question, nous avons mis dans un tube à réaction du fusain préparé comme nous l'avons indiqué dans notre note du 20 juillet 1905 (1) et, nous plaçant dans des conditions expérimentales bien déterminées, nous l'avons chauffé *lentement* dans le vide; puis, pour connaître son état à une température donnée τ, nous nous sommes servi d'un courant d'oxygène bien réglé, et nous avons pris pour caractériser cet état la quantité de carbonate de baryum formée pendant une minute dans un très petit barboteur à eau de baryte, par le passage de l'anhydride carbonique formé pendant ce temps par combinaison directe de l'oxygène et du carbone dans l'état où il se trouvait à cette température et sous la pression donnée. Les conditions d'une première expérience furent $T_0 = 15°$, $T_1 = 350°$. La température τ choisie fut celle de la formation *initiale* de l'anhydride carbonique.

1re Phase. — Le carbone est porté *lentement* dans le vide de la température 15° à la température 350°. L'anhydride carbonique se forme à une température $\tau = 85°$; une minute après, le courant d'oxygène est arrêté, le carbone est mis dans le vide, puis chauffé *lentement* à 350°.

2e Phase. — On laisse le carbone se refroidir *lentement* dans le vide de la température 350° à la température 15°, puis, lorsqu'on approche de la température $\tau = 85°$, on le soumet à un courant d'oxygène iden-

(1) *Action de l'oxygène sur le carbone amorphe* (*Procès-verbaux des séances de la Société des Sciences physiques et naturelles de Bordeaux*, séance du 20 juillet 1905).

tique à celui qui avait été employé dans la première phase. On constate alors qu'à cette température il se forme, pendant une minute, une quantité de carbonate de baryum beaucoup plus grande que celle qui s'était formée à la même température pendant la phase d'échauffement. On laisse alors le refroidissement se continuer, et l'on constate qu'il faut atteindre la température $\tau' = 60^o$ environ pour retrouver au bout d'une minute la quantité de carbonate de baryum formée à la température $\tau = 85^o$ dans la première phase.

Quelle signification attribuer à cette différence $\tau - \tau' = 85^\circ - 60^\circ = 25^\circ$? On peut dire tout d'abord que dans l'intervalle $T_0 = 15^\circ$, $T_1 = 350^\circ$ d'une même oscillation : 1° le carbone ne garde pas un *état invariable;* 2° qu'à une même température il ne repasse pas par le *même état* lorsqu'on le *chauffe lentement,* ou qu'ayant été chauffé, on le laisse *refroidir lentement.*

Une objection sérieuse peut cependant être faite à cette expérience. En effet, pour porter notre carbone de la température $T_0 = 15^\circ$ à la température $T_1 = 350^\circ$, le tube à réaction est au sein d'une masse d'huile de lin. Or, on sait que lorsqu'on chauffe une masse d'huile assez grande, la température n'a pas la même valeur en tous ses points, surtout au début de la chauffe. Les couches *inférieures* sont dans ce cas à une température plus élevée que les couches *supérieures,* tandis que le phénomène inverse a lieu pendant la période du refroidissement. De plus, la température est lue sur un thermomètre qui plonge dans l'huile, et elle correspond à la température de l'huile et non à celle du carbone. Il résulte de ces remarques que dans la première phase du phénomène, la température lue sur le thermomètre peut être trop élevée par rapport à celle du charbon, et que, dans la deuxième phase, elle peut, au contraire, être inférieure à celle du charbon ; ce dernier pouvant, par exemple, se refroidir plus lentement que le bain d'huile. S'il en était ainsi, il pourrait y avoir un rapprochement des températures τ, τ', et si ce rapprochement était tel que ces deux températures vinssent à se confondre, l'expérience précédente perdrait toute signification.

Il était donc nécessaire de faire des expériences particulières pour connaître exactement les limites du rapprochement des températures τ et τ'. Nous n'entrerons pas ici dans le détail des expériences que nous avons faites à ce sujet, nous nous contenterons d'en donner seulement les résultats principaux.

Les nombres qui figurent dans les deux tableaux ci-dessous n'indiquent que les écarts maxima et minima, existant entre la température du bain d'huile à la hauteur du tube à réaction et la température réelle du charbon placé dans le tube (1).

Période d'échauffement

TEMPÉRATURE du CHARBON	TEMPÉRATURE du BAIN D'HUILE	ÉCARTS
—	—	—
93°	96°	3° en plus
132	136	4 —
215	219	4 —
255	160	5 —
297	300	3 —

Période de refroidissement

300°	304°	4° en plus
297	300	3 —
291	287	4 en moins
264	260	6 —
197	194	3 —
144	140	4 —
108	103	5 —
88	85	3 —
83	81	2 —
78	77	1 —

Il résulte de ces expériences qu'aux températures voisines de 90°, les températures τ et τ' peuvent subir un rapprochement d'environ 6° ; rapprochement qui peut même aller pour certaines températures à environ 10°. Mais on voit aussi que, même en tenant compte de cette correction de 6° pour l'expérience qui a mis en évidence la différence des températures τ et τ', l'écart de 25° n'est pas comblé, et qu'il reste encore pour les températures caractérisant une même vitesse de réaction, soit dans la phase d'échauffement, soit dans la phase de

(1) La comparaison des deux températures a été faite de 5° en 5°.

refroidissement une différence $\tau_1 - \tau'_1 = 19^o$ environ. La signification donnée à cette expérience garde donc le sens que nous lui avions donné et nous permet d'énoncer la proposition suivante :

Proposition A. — *Etant donné un carbone amorphe pris dans un état physique et chimique bien déterminé, si on le porte dans le vide d'une température initiale T_0 à une température finale T_1 pour le laisser ensuite refroidir lentement de la température T_1 à la température T_0 :*

1° L'état de ce carbone varie avec la température.

2° Pour une même température τ, comprise entre les limites T_0, T_1 et pour une même pression, l'état de ce carbone n'est pas le même; il dépend de la phase d'échauffement ou de la phase de refroidissement à laquelle la valeur de la température τ peut correspondre.

3° Il existe une température τ dans la phase d'échauffement, et une température τ' (différente de τ) dans la phase de refroidissement, pour lesquelles les états de ce carbone donnent avec un même courant d'oxygène la même vitesse de réaction.

Revenons maintenant sur les variations d'état qu'éprouve le carbone amorphe sous l'influence d'oscillations de température. Nous avons vu (1) que, sous l'influence d'oscillations de température, l'état d'un carbone amorphe éprouvait des variations d'une oscillation à une autre et que, pour des oscillations d'amplitude donnée, ces variations tendaient à s'annuler, l'état du carbone tendant vers un *état limite*. Proposition que l'expérience traduit de la façon suivante : *Il existe une température limite $\mathfrak{T}$, qui représente la limite vers laquelle tendent les températures de formation de l'anhydride carbonique produit,*

$$\tau_0, \tau_1, \tau_2, \ldots, \tau_n$$

lorsque, voulant connaître l'état d'un carbone quand on passe d'une oscillation à une autre pendant la phase d'échauffement dans le vide, on se sert d'un courant d'oxygène bien réglé.

Il vient alors immédiatement à l'esprit de voir *si les températures*

$$\tau'_0, \tau'_1, \tau'_2, \ldots$$

(1) *Variations d'état éprouvées par le carbone amorphe sous l'influence d'oscillations de température* (*Procès-verbaux*, séance du 31 mai 1906).

qui caractérisent les états pris par ce carbone qui, dans la phase de refroidissement, donne avec le même courant d'oxygène la même vitesse de réaction, tendent elles aussi vers une limite commune $\mathcal{T}'$.

Les résultats expérimentaux suivants indiquent la réponse qui peut être faite à cette question.

NUMÉRO d'ordre des oscillations.	TEMPÉRATURES qui correspondent à la formation dans un temps donné d'une même quantité de carbonate de baryum (1).		DIFFÉRENCES des températures τ, τ'
	Phase d'échauffement.	Phase de refroidissement.	
1	82°	62°	20°
2	86°	67°	19°
3	93°	73°	20°
4	98°	80°	18°
5	104°	85°	19°
6	109°	92°	17°
7	116°	100°	16°
8	122°	107°	15°
9	»	»	»
10	130°	115°	15°
11	»	»	»
12	141°	128°	13°
13	»	»	»
14	»	»	»
15	»	»	»
16	»	»	»
17	»	»	»
18	172°	161°	11°
19	»	»	»
20	»	»	»
21	»	»	»
22	»	»	»
23	192°	182°	10°
24	195°	185°	10°
25	196°	187°	9°
26	195°	186°	9°

L'étude des nombres qui figurent dans ce tableau nous indique que si les températures

$$\tau_0, \tau_1, \tau_2, \ldots, \tau_n$$

(1) Les nombres qui figurent dans ce tableau sont les nombres corrigés de la double cause d'erreur que nous avons signalée page 104.

qui caractérisent les états pris dans la période d'échauffement par un carbone amorphe sous l'influence d'oscillations de la température, lorsqu'on passe d'une oscillation à l'autre, tendent vers une limite $\mathfrak{T}$, les températures

$$\tau'_0\ \tau'_1\ \tau'_2.\ \ldots,\ \tau'_n$$

qui, dans la période de refroidissement et dans l'oscillation correspondante, caractérisent les états de ce carbone donnant avec un même courant d'oxygène la même vitesse de réaction, tendent aussi vers une limite $\mathfrak{T}'$.

Si nous rapprochons maintenant ces résultats de ceux qui sont énoncés dans la proposition A, nous voyons que nous sommes conduits à la proposition suivante :

Proposition B. — *Etant donné un carbone amorphe pris dans un état physique et chimique bien déterminé, si on le porte dans le vide d'une température initiale* T_0 *à une température finale* T_1, *pour le laisser ensuite refroidir lentement dans le vide de la température* T_1 *à la température* T_0, *et cela autant de fois qu'on le voudra :*

1° *Il existe dans chaque oscillation de température deux températures distinctes : l'une* τ *correspondante à la phase d'échauffement et l'autre* τ', *à la phase de refroidissement telles qu'un courant d'oxygène passant avec la même vitesse sur ce carbone pris dans les états où il se trouve aux températures* τ *et* τ', *donne de l'anhydride carbonique qui se forme avec la même vitesse.*

2° *Si, passant d'une oscillation à l'autre, les températures* τ *tendent vers une limite* $\mathfrak{T}$; *les températures* τ' *tendent aussi vers une limite* $\mathfrak{T}'$.

3° *La limite* $\mathfrak{T}$ *correspond à une température qui est plus élevée que la limite* $\mathfrak{T}'$.

Sur les alliages du manganèse avec le nickel et le cobalt;

Par M. G. ARRIVAUT.

Les alliages de manganèse et de nickel, de même que les alliages de manganèse et de cobalt, ont été peu étudiés jusqu'ici; ces dernières

années cependant, depuis que l'on connaît les remarquables propriétés magnétiques de certains alliages de manganèse (1), avec le bismuth, l'antimoine et l'étain par exemple, leur étude a été entreprise, surtout au point de vue physique et mécanique, et dans la pensée de trouver dans l'examen de leurs propriétés quelque explication de ces phénomènes.

Deux hypothèses peuvent en effet être émises : ou bien le manganèse serait magnétique à basse température et l'adjonction d'un corps étranger relèverait son point de transformation jusqu'à la température ordinaire; ou bien le manganèse, mis en présence de certains métaux, donnerait avec eux une combinaison douée de propriétés magnétiques.

Dans le but de vérifier la première hypothèse, M. James Dewar refroidit du manganèse dans de l'air liquide, mais le métal ne devint nullement magnétique; il faudrait donc admettre que son point de transformation est situé au-dessous de cette température. M. Guillet, de son côté, a mesuré les points de transformation de certains alliages de manganèse et de nickel et, d'après lui, le point de transformation du manganèse serait de-425° au-dessous du zéro absolu (2). Quant à la deuxième hypothèse, nous avons déjà exposé dans une communication antérieure (3) les recherches que nous avons faites sur les alliages purs de manganèse avec le bismuth, l'étain et l'antimoine; il résulte de ces expériences que dans ces alliages les métaux sont simplement dissous dans le manganèse et ne contractent avec lui aucune combinaison.

Il nous a paru intéressant de voir s'il en était de même pour le nickel et le cobalt.

Avant toute chose, nous avons pris soin d'obtenir ces métaux à l'état de pureté et parfaitement exempts l'un de l'autre. Les nickels purs du commerce contiennent toujours des quantités souvent notables de cobalt (4), et les divergences que l'on rencontre dans les

(1) Le magnétisme des alliages de manganèse avec le bore, l'arsenic, le bismuth, l'étain, l'antimoine et l'aluminium a été remarqué la première fois par M. Heusstler, à propos d'alliages industriels. Peu de temps après et sans avoir eu connaissance de ses travaux, nous avons nous-même énoncé ces faits pour des alliages purs de manganèse avec le bismuth, l'étain et l'antimoine. (*Procès-verbaux des séances de la Société des Sciences physiques et naturelles de Bordeaux,* séances du 8 et du 22 juin 1905.)

(2) Guillet. — *Étude industrielle des alliages métalliques.*

(3) *Loc. cit.*

(4) Depuis quelques années cependant, l'usine d'essais de Smithwick produit des

résultats d'expériences semblables, effectuées par divers auteurs, tiennent probablement à ce faux point de départ. Tous nos essais ont été effectués avec des produits purifiés par nos soins; après divers tâtonnements, c'est le procédé à l'azotite de sodium appliqué dans des conditions spéciales qui nous a donné les meilleurs résultats.

I. Manganèse et Cobalt.

Ces alliages peuvent être obtenus soit par l'aluminothermie, soit par union directe des métaux :

La première méthode demande à être appliquée avec précautions, car la réduction de l'oxyde de cobalt par l'aluminium est très énergique et a lieu presque instantanément; lorsque le mélange en contient une trop grande proportion, la grande quantité de chaleur dégagée brusquement provoque des projections, et la matière est rejetée hors du creuset. On obtient de bons résultats en remplaçant une partie de l'oxyde par le métal en poudre provenant de la réduction de l'oxyde par l'hydrogène.

Nous avons préparé ainsi trois alliages en employant les proportions suivantes de matières :

	Alliage n° 1.	Alliage n° 2.	Alliage n° 3.
Oxyde de manganèse Mn^3O^4.	300 gr.	300 gr.	300 gr.
Oxyde de cobalt	45	»	»
Cobalt métallique	»	40	25
Aluminium en poudre . . .	95	85	85

L'amorce était constituée par un mélange d'oxyde de cobalt et d'aluminium fin en proportions théoriques.

Les culots obtenus sont bien fondus et homogènes; excessivement cassants et de couleur blanc d'argent avec reflets mordorés quand ils sont légèrement oxydés, ils sont peu altérables à l'air.

Leur composition est la suivante :

	Alliage n° 1.	Alliage n° 2.	Alliage n° 3.
Cobalt.	18,40	29,27	14,64
Manganèse. . .	81,23	70,51	85,13
	99,63	99,78	99,77

quantités notables de nickel pur, exempt de cobalt, obtenu par la décomposition du nickel carbonyle. (Procédé du Dr Mond.)

En fondant ensemble au four Schlœsing du manganèse pur aluminothermique et du cobalt réduit fortement comprimés, nous avons préparé deux autres alliages contenant :

	Alliage n° 4.	Alliage n° 5.
	—	—
Cobalt	22,51	39,51
Manganèse	77,37	60,30

La température à laquelle ces alliages sont obtenus est voisine de celle du ramollissement de la porcelaine (1450° environ) et bien inférieure par conséquent à celle réalisée dans les préparations aluminothermiques ; malgré cela, leurs propriétés sont les mêmes et les divers essais que nous avons effectués ont toujours donné des résultats identiques avec les uns comme avec les autres.

Propriétés. — Les acides usuels, acide chlorhydrique, acide sulfurique, acide azotique, acide fluorhydrique, attaquent vivement ces corps et les dissolvent sans résidu ; il en est de même de certaines solutions salines, comme le chlorure d'ammonium.

Avec l'acide acétique en solution alcoolique très étendue ou l'acétate d'ammoniaque également en solution alcoolique on peut cependant arriver à dissoudre presque exclusivement le manganèse et à laisser le cobalt dans le résidu : je citerai les essais suivants pris parmi les plus nets et les plus concluants.

Essai sur l'alliage n° 1 à 18,40 p. 100 de cobalt. — Un poids déterminé (6 gr. 45) de l'alliage réduit en poussière au mortier d'abich est mis en attaque dans un matras avec 250^{cc} d'alcool et 25^{cc} d'acide acétique cristallisable. L'attaque commence à froid, on la continue ainsi vingt-quatre heures en faisant passer un courant d'hydrogène pour éviter toute oxydation ; au bout de ce temps, l'attaque étant à peu près nulle, on chauffe légèrement de manière à la ranimer, mais la liqueur ne tarde pas à se colorer en rose, ce qui indique la présence du cobalt, que l'on vérifie d'ailleurs à l'hydrogène sulfuré. On arrête alors l'opération, on lave le résidu à l'alcool et l'éther et on le sèche à douce chaleur dans l'hydrogène, car il est éminemment oxydable et brûle dès qu'il est mis au contact de l'air. C'est une poudre métallique formée de lamelles légères toujours plus ou moins oxydées, son poids

est de 0 gr. 45, ce qui correspond à un rendement de 8 p. 100 environ. D'ailleurs la liqueur d'attaque contient de notables proportions de cobalt, même lorsque l'attaque a lieu exclusivement à froid.

L'analyse donne pour ce résidu :

Cobalt	61,30
Manganèse	31,45
Manquant	7,25
	100,00

Un autre essai effectué sur 10 grammes a donné une teneur plus élevée en cobalt :

Cobalt	76,29
Mn	12,05
Manquant	11,76
	100,00

Remarque. — Les manquants que l'on observe dans l'analyse de ces résidus sont imputables à la présence de petites quantités d'oxyde de cobalt formées au cours des manipulations et malgré les précautions prises pour éviter l'accès de l'air, c'est d'ailleurs ce qui donne au résidu son aspect noirâtre. Si on le chauffe, en effet, dans l'hydrogène, il perd cet aspect et l'analyse n'accuse plus de pertes.

Essai sur l'alliage n° 2 à 29,27 p. 100 de cobalt. — Des essais analogues ont été effectués sur l'alliage n° 2 ; avec l'acide acétique on obtient un résidu assez faible, mais peu oxydé et riche en cobalt :

Cobalt	89,82
Manganèse	7,25
Oxygène	2,93
	100,00

Avec l'acétate d'ammoniaque neutre ou légèrement alcalin, en solution alcoolique à 10 p. 100, et en modérant l'attaque par refroidissement dans un mélange de glace et de sel, on ne dissout guère que du manganèse, et le cobalt se retrouve presque en entier dans le résidu ; au bout de trois jours on obtient un résidu métallique peu oxydé ne retenant que 5,20 p. 100 de manganèse. Ce résidu est d'ailleurs toujours pyrophorique.

Essais sur les autres alliages. — Des essais analogues ont été effectués sur les alliages 3, 4 et 5; les résultats sont toujours les mêmes, on obtient un résidu plus ou moins oxydé et contenant plus ou moins de cobalt suivant la façon dont l'attaque a été effectuée; jamais la proportion de manganèse n'est descendue au-dessous de 5 p. 100. Malgré cela, nous ne pensons pas que l'on ait affaire à une combinaison de cobalt et de manganèse, il est plutôt probable que l'on se trouve en présence de quelque mode physique d'assemblage de ces métaux rendant leur séparation plus difficile (1).

II. Manganèse et Nickel.

Les alliages de nickel et de manganèse peuvent se préparer soit en réduisant le mélange des oxydes par l'aluminium, soit en fondant ensemble les métaux purs.

Dans le premier cas, il faut tenir compte comme pour le cobalt de la facilité de réduction de l'oxyde et dans la préparation des alliages riches le remplacer par le métal en poudre.

Les proportions suivantes de matières ont été mises en œuvre :

Alliage n° 1.		Alliage n° 2.	
Oxyde de manganèse Mn^3O^4.	300 gr.	Oxyde de manganèse.	300 gr.
Oxyde de nickel.	20 —	Oxyde de nickel. . .	40 —
Nickel métallique	30 —	Nickel réduit	30 —
Aluminium en poudre. . .	90 —	Aluminium.	90 —

Amorce à l'oxyde de nickel et à l'aluminium.

Au four Schlœsing, en chauffant à une température de 1450° environ des mélanges de manganèse pur aluminothermique et de nickel réduit dans un courant d'hydrogène, j'ai obtenu deux autres alliages semblables aux précédents.

Voici la composition des uns et des autres :

	Alliage n° 1.	Alliage n° 2.	Alliage n° 3.	Alliage n° 4.
Mn. . . .	73,58	65,58	68,72	58,55
Ni	26,15	34,22	31,06	41,40
	99,73	99,80	99,78	99,95

(1) La formule d'un alliage de manganèse à 5 p. 100 de cobalt est voisine de $Mn^{20}Co$.

A l'encontre de ceux de cobalt, les alliages de manganèse et de nickel sont malléables, ils se laissent limer facilement et leur aspect rappelle celui du nickel. Ils sont légèrement magnétiques et d'autant plus qu'ils contiennent davantage de nickel, ils sont peu altérables à l'air.

Les acides usuels les dissolvent complètement, et l'attaque est très vive, même à froid avec les alliages très riches en manganèse. Leur étude chimique est rendue plus difficile par suite de leur malléabilité; on ne peut pas les réduire en poudre comme ceux du cobalt, il faut les attaquer à la lime, et les produits obtenus sont moins sensibles à l'action des réactifs que les alliages correspondants de cobalt; c'est ainsi, par exemple, que l'acétate d'ammoniaque est sans action sur eux. Avec l'acide acétique en solution alcoolique étendue on dissout surtout du manganèse, et presque tout le nickel demeure dans le résidu.

Essai sur l'alliage n° 2 à 26,15 p. 100 de cobalt. — Un poids déterminé (12 gr. 9016) de l'alliage n° 1 réduit en limaille fine a été attaqué par l'acide acétique en solution alcoolique à 15 p. 100, dans un matras parcouru par un courant d'hydrogène. Au bout de vingt-quatre heures d'action à une douce chaleur, la liqueur est colorée en vert, et l'attaque paraît terminée. Le résidu lavé et séché dans l'hydrogène pèse 2 gr. 55, soit 20 p. 100 environ du poids mis en expérience. C'est une poudre métallique lamellaire, brunâtre et éminemment pyrophorique.

L'analyse donne :

Nickel	87,32
Manganèse	8,30
Oxygène	4,38
	100,00

Des essais analogues effectués sur les autres alliages ont donné le même résultat, toujours le nickel résiduaire retient du manganèse, de 7 à 15 p. 100 suivant les cas; nous ne pensons pas malgré cela que l'on ait affaire à une combinaison de ces métaux.

Analyse. — La séparation du manganèse d'avec le nickel ou le cobalt est facile par électrolyse. La prise d'essai, qui doit être très

faible, de 1 à 3 décigrammes au maximum, est mise en solution sulfurique, puis on ajoute de l'ammoniaque en excès et, sans filtrer, on porte à l'électrolyse : au bout de 12 heures, dans l'appareil de M. Riche, avec un courant de 0,1 à 0,2 ampère, tout le nickel est déposé, le manganèse flotte à l'état d'oxyde. On filtre et on redissout le précipité dans l'acide sulfurique de manière à l'électrolyser une deuxième fois, on retrouve ainsi de 1 à 2 p. 100 de nickel. L'oxyde de manganèse recueilli sur un filtre est redissous dans l'acide chlorhydrique et précipité par le carbonate de sodium.

Résumé et Conclusions. — Par voie aluminothermique ou par union directe des métaux, j'ai préparé divers alliages purs de manganèse avec le nickel et avec le cobalt et j'ai déterminé leurs principales propriétés. Les alliages de cobalt sont cassants, ceux de nickel sont malléables et susceptibles d'être limés et polis.

Dans ces alliages, les métaux ne paraissent pas contracter de combinaison. En les traitant avec ménagements par des réactifs appropriés, on arrive à les enrichir considérablement en cobalt ou en nickel sans pouvoir obtenir cependant un résidu de ces métaux purs.

Ces résultats sont résumés dans le tableau suivant :

Nos	MODE DE PRÉPARATION	Teneur en Co de l'alliage brut.	LIQUEUR D'ATTAQUE	Teneur en Co du résidu	REMARQUES
3	Aluminothermie.	14,64	Acétate d'amm.	94,80	Alliages cassants.
1	Aluminothermie.	18,10	Acide acétique.	86,4	
4	Direct.	22,51	Acétate d'amm.	91,2	
2	Aluminothermie.	29,27	Acide acétique.	90,95	
5	Direct.	39,51	Acide acétique.	88,50	
		Teneur en Ni.		Teneur en Ni.	
1	Aluminothermie.	26,15	Acide acétique.	91,32	Alliages malléables.
3	Direct.	31,06	»	92,60	
2	Aluminothermie.	34,22	»	80,25	
4	Direct.	41,40	»	75,10	

Causerie sur l'état actuel de la météorologie. Prévision du temps;

Par M. ESCLANGON.

Cette communication sera imprimée dans les Mémoires de la Société.

Séance du 28 juin 1906.

PRÉSIDENCE DE M. LOISEAU

Étude calorimétrique de la colophane. II. Résultats;

Par M. VÈZES et R. BRÉDON.

I. L'application de la méthode exposée dans notre précédente communication (1), d'abord à des tubes scellés remplis de fragments de verre, puis à des tubes scellés contenant du mercure (le verre employé étant dans tous les cas emprunté aux tubes mêmes qui devaient servir aux expériences définitives), nous a permis de déterminer préalablement les capacités calorifiques du verre et du mercure, valeurs indispensables à connaître, comme nous l'avons déjà dit, pour le calcul des corrections à faire subir aux nombres observés. Voici le résultat de ces mesures préliminaires.

1° Détermination de la capacité calorifique du verre, au moyen d'un tube de verre rempli de fragments de verre et pesant 5 gr. 212.

(1) Séance du 22 mars 1906.

TEMPÉRATURE INITIALE du tube t	POIDS de mercure déplacé P	CHALEUR TOTALE de 0° à t° $C_t = \frac{1000P}{15,53 \times 5,212}$	CHALEUR SPÉCIFIQUE moyenne de 0° à t° $\gamma_t = \frac{C_t}{t}$
—	—	—	—
°	gr.	cal.	
13,2	0,186	2,30	0,173
14,2	0,194	2,40	0,169
39,0	0,575	7,10	0,182
62,4	0,936	11,57	0,185
70,5	1,074	13,27	0,188
102,5	1,644	20,31	0,198
105,3	1,691	20,90	0,198
132,2	2,144	26,50	0,200
150,7	2,488	30,74	0,204

On voit que la chaleur spécifique moyenne γ du verre employé dans nos recherches croît sensiblement avec la température. Pour le calcul des corrections que nous avions en vue, il nous a paru plus avantageux d'employer la chaleur totale C_t, et de représenter sa variation avec t par des formules empiriques. Nous avons constaté que l'on avait sensiblement, entre 0° et 62°4 :

(I) $$C_t = 0,1886\, t - 0,20$$

et entre 62°4 et 150°7 :

(II) $$C_t = 0,2170\, t - 2,00$$

Ces formules fournissent en effet les valeurs suivantes :

TEMPÉRATURE	C_t trouvé	CALCULÉ (formule I)	CALCULÉ (formule II)
—	—	—	—
°			
13,2	2,30	2,30	»
14,2	2,40	2,48	»
39,0	7,10	7,16	»
62,4	11,57	11,57	11,54
70,5	13,27	»	13,30
102,5	20,31	»	20,24
105,3	20,90	»	20,86
132,2	26,50	»	26,70
150,7	30,74	»	30,72

Dans tout ce qui va suivre, le calcul de la correction relative au verre a toujours été fait au moyen de la formule I pour les températures inférieures à 62° 4, et au moyen de la formule II pour les températures supérieures à 62° 4.

2° Détermination de la capacité calorifique du mercure, au moyen d'un tube de verre du poids de 2 gr. 095, et contenant 19 gr. 352 de mercure. Le calcul était ici un peu plus compliqué : pour chaque expérience relative à une température t, la capacité calorifique C_t du verre étant calculée au moyen de la formule I ou II, son produit par 2,095 indiquait la chaleur cédée par le verre au calorimètre et devait être retranché de la chaleur totale reçue par ce dernier, celle-ci étant fournie par le quotient du poids de mercure déplacé par la constante 15,53 (valeur de la calorie en milligrammes de mercure) ; le reste Q représentait la chaleur cédée par le mercure, et son quotient par 19,352 donnait la capacité calorifique (chaleur totale) C'_t du mercure entre 0° et t°. On avait donc (le poids P de mercure déplacé étant exprimé en grammes, comme plus haut) :

$$Q = \frac{1000\,P}{15{,}53} - C_t \times 2{,}095 = 19{,}352\,C'_t$$

TEMPÉRATURE t	POIDS de mercure déplacé P	CHALEUR reçue par le calorimètre $\frac{1000\,P}{15{,}53}$	CHALEUR cédée par le verre $C_t \times 2{,}095$	CHALEUR cédée par le mercure Q	CHALEUR totale de 0° à t° C'_t	CHALEUR spécifique moyenne de 0° à t° $\gamma'_t = \frac{C'_t}{t}$
—	—	—	—	—	—	—
	gr.	cal.	cal.	cal.	cal.	
63°	1,026	66,07	24,45	41,62	2,15	0,0341
89	1,424	91,70	36,28	55,42	2,86	0,0322
123	2,020	130,08	51,71	78,37	4,05	0,0329
148	2,455	158,09	63,08	95,01	4,91	0,0332

Ces nombres n'indiquant pas d'une façon nette que, entre les limites considérées, la chaleur spécifique du mercure aille en croissant avec la température, et comme d'ailleurs, vu la faible quantité de mercure employée dans les tubes ayant servi à nos expériences définitives, la correction relative au mercure n'est qu'une faible fraction de la

correction totale, il nous a paru suffisant d'employer, pour calculer cette correction, la formule simple

$$\text{(III)} \qquad C'_t = 0{,}0333\ldots\, t = \frac{1}{30}\, t$$

qui utilise la valeur classique de la chaleur spécifique du mercure, et donne avec les nombres trouvés ci-dessus un accord pratiquement satisfaisant :

TEMPÉRATURE t	C'_t trouvé	C'_t calculé (formule III)
	cal.	cal.
63°	2,15	2,10
89	2,86	2,97
123	4,05	4,10
148	4,91	4,93

II. La colophane employée dans nos expériences définitives était un échantillon d'origine landaise, bien transparent et de nuance claire. Repérée colorimétriquement par rapport à la classification américaine usuelle, elle correspondait à peu près à la nuance la plus claire, W W, de cette classification.

Pour ne pas surcharger le tableau qui va suivre, nous y indiquerons en bloc, sans en donner le détail, la correction P′ relative au verre et au mercure. Dans chaque cas, celle-ci est calculée (en grammes de mercure) par la formule

$$P' = 0{,}01553\, [C_t \times \text{Poids du verre} + C'_t \times \text{Poids du mercure}].$$

C_t et C'_t étant les chaleurs totales du verre et du mercure de 0° à t°, calculées au moyen des formules données plus haut. Cette correction disparaît naturellement dans les quelques expériences où l'on a employé un bloc de colophane suspendu à un fil, sans tube de verre.

TEMPÉRATURE t	POIDS de colophane π	POIDS de mercure déplacé P	CORRECTION P'	CHALEUR totale de 0° à t° $K_t = \frac{1000(P-P')}{15,55 \times \pi}$	CHALEUR SPÉCIFIQUE moyenne de 0° à t° $\frac{K_t}{t}$
—	—	—	—	—	—
°	gr.	gr.	gr.	cal.	
10,3	4,164	0,194	»	3,0	0,290
18,7	5,400	0,494	»	5,9	0,314
33,2	4,575	0,818	»	11,5	0,346
42,4	3,509	1,218	0,373	15,5	0,366
53,0	4,434	1,757	0,360	20,3	0,383
53,7	3,509	1,611	0,475	20,8	0,388
60,0	3,509	1,841	0,530	24,1	0,401
60,7	6,607	2,906	0,412	24,3	0,400
61,0	3,509	1,880	0,539	24,6	0,403
68,3	3,509	2,125	0,612	27,8	0,406
69,5	3,509	2,183	0,624	28,6	0,412
77,2	9,130	5,651	1,130	31,9	0,413
79,0	3,509	2,504	0,721	32,7	0,414
79,0	4,141	2,935	0,831	32,7	0,414
79,2	6,563	4,318	0,991	32,7	0,412
89,2	5,921	4,405	0,990	37,1	0,416
91,5	3,509	2,952	0,849	38,6	0,422
93,0	3,509	3,000	0,864	39,2	0,422
96,2	5,921	4,833	1,077	40,8	0,424
100,0	3,509	3,256	0,935	42,6	0,426
101,7	3,509	3,327	0,954	43,5	0,428
108,5	3,509	3,585	1,023	47,0	0,433
108,7	3,509	3,598	1,025	47,2	0,434
114,0	3,509	3,795	1,079	49,8	0,437
128,5	3,509	4,343	1,228	57,2	0,445
130,2	3,509	4,412	1,246	58,1	0,446
141,0	3,509	4.903	1,355	65,1	0,462
141,5	3,509	4,922	1,361	65,3	0,462
148,2	3,509	5,170	1,430	68,6	0,463
153,5	3,509	5,422	1,483	72,3	0,471
159,7	3,509	5,698	1,547	76,2	0,477
170,0	3,509	6,140	1,652	82,3	0,485

Si l'on construit, en prenant les températures t comme abscisses et les chaleurs totales K_t comme ordonnées, la courbe représentative de l'avant-dernière colonne du tableau ci-dessus, on obtient une courbe à peu près régulièrement ascendante, qu'il serait néanmoins assez malaisé de représenter par une formule simple. C'est ainsi que, malgré sa complication relative, la formule à trois termes

$$K_t = 0,272\,t + 0,00197\,t^2 - 0,0000042\,t^3,$$

établie au moyen des valeurs correspondant aux températures de 10°3, 100°0 et 170°0, donne avec les nombres trouvés des écarts assez notables : par exemple, à 60°0, 22^cal^5 au lieu de 24^cal^; à 114°0, 50^cal^3 au lieu de 49^cal^8. Il sera donc plus avantageux, pour les applications, de procéder à l'interpolation graphique des nombres du tableau précédent. On obtient ainsi, pour des valeurs de la température régulièrement croissantes de 10° en 10°, les nombres suivants, dont la connaissance suffira en général pour le calcul des quantités de chaleur mises en jeu dans les opérations industrielles qu'effectuent les usines de produits résineux.

TEMPÉRATURE t	CHALEUR TOTALE K_t (par interpolation).
	cal.
0°	0,0
10	2,9
20	6,2
30	10,1
40	14,4
50	19,0
60	24,1
70	28,7
80	32,9
90	37,7
100	42,6
110	47,7
120	52,6
130	58,0
140	64,0
150	70,0
160	76,3
170	82,3

On voit par là que, pour une colophane landaise claire (nuance WW), la chaleur spécifique moyenne entre 40° et 140° est de

$$\frac{1}{100}\left(64{,}0 - 14{,}4\right) = 0{,}496$$

et non 0,46, comme on l'admettait jusqu'à présent.

III. — Pour rechercher si la coloration de la colophane influe sur sa capacité calorifique, nous avons également fait quelques mesures par la même méthode sur un échantillon de colophane beaucoup plus coloré, obtenu par le chauffage prolongé, au contact de l'air, d'un échantillon correspondant primitivement à la nuance W W, et dont la coloration, repérée colorimétriquement par rapport à la classification américaine usuelle, correspondait à peu près à la nuance la plus foncée, A, de cette classification.

Ces mesures ont donné les résultats suivants, représentés par les mêmes notations que plus haut :

TEMPÉRATURE t	POIDS de colophane π	POIDS de mercure déplacé P	CORRECTION P′	CHALEUR totale de 0° à t^0 $K_t = \frac{1000(P - P')}{15,53 \times \pi}$	CHALEUR SPÉCIFIQUE moyenne de 0° à t^0 $\frac{K_t}{t}$
°	gr.	gr.	gr.	cal.	
14,5	2,330	0,146	»	4,0	0,278
50,0	3,329	1,456	0,567	17,2	0,344
50,0	3,329	1,456	0,567	17,2	0,344
71,5	3,329	2,231	0,830	27,1	0,379
72,5	3,329	2,252	0,842	27,3	0,376
100,5	3,329	3,281	1,214	40,0	0,398
100,7	4,403	4,068	1,306	40,4	0,401
133,0	3,329	4,548	1,644	56,2	0,422
133,0	3,329	4,551	1,644	56,2	0,422

La courbe représentant, en fonction de la température t, les chaleurs totales K_t figurant dans l'avant-dernière colonne de ce tableau, est tout à fait analogue à celle que donne la colophane claire, mais se tient constamment un peu au-dessous : la différence va constamment en croissant, et atteint 4 calories environ vers 140°. La colophane possède donc une capacité calorifique d'autant plus faible qu'elle est plus colorée.

Opérant par interpolation, comme plus haut, nous déduisons des données ci-dessus les nombres suivants, directement utilisables pour les applications que l'on peut avoir à faire de ces mesures :

TEMPÉRATURE t	CHALEUR TOTALE K_t (par interpolation)
—	—
	cal.
0°	0,0
10	2,5
20	5,7
30	9,1
40	13,0
50	17,2
60	21,5
70	26,2
80	30,8
90	35,3
100	39,8
110	44,7
120	49,6
130	54,7
140	60,0
150	65,5
160	70,8
170	76,6

On voit par là que, pour une colophane landaise foncée (nuance A), la chaleur spécifique moyenne entre 40° et 140° est de

$$\frac{1}{100}\left(60,0 - 13,0\right) = 0,470,$$

nombre qui se rapproche, beaucoup plus que celui que donne la colophane claire, de la valeur 0,46 antérieurement admise. Il est donc à présumer que les expériences d'où cette valeur avait été déduite avaient porté sur un échantillon de colophane landaise excessivement coloré.

Sur la solubilité réciproque de l'essence de térébenthine et de l'alcool aqueux;

(Deuxième série)

Par MM. M. VÈZES, M. MOULINE et R. BRÉDON.

I. — Dans une note antérieure (1), nous avons indiqué la nature du phénomène auquel donnent lieu les mélanges d'essence de térébenthine et d'alcool aqueux, ainsi que le principe de la méthode employée pour son étude systématique, et les premiers résultats obtenus par deux d'entre nous dans cette étude. Nous nous proposons aujourd'hui de compléter cette première note par des indications plus détaillées sur le mode expérimental adopté et par un exposé d'ensemble des résultats obtenus.

La méthode employée consiste essentiellement à constituer des mélanges d'essence de térébenthine et d'alcool aqueux, mélanges de composition définie par les deux nombres y et z, y étant le titre pondéral de l'alcool aqueux, c'est-à-dire le poids d'alcool absolu contenu dans l'unité de poids d'alcool aqueux (2), et z étant le poids d'alcool aqueux contenu dans l'unité de poids du mélange; et à déterminer la température T de séparation de chacun de ces mélanges, c'est-à-dire la température au-dessus de laquelle il est homogène, au-dessous de laquelle il est, au contraire, séparé en deux couches. Pour effectuer cette détermination, on fait varier très lentement la température du tube scellé contenant le mélange étudié, de manière à pouvoir noter : pendant le refroidissement, la température t_1, où apparaît un trouble dans le mélange primitif; et pendant le réchauffement, la température t_2, où le mélange reprend son homogénéité. On prend, comme température T de séparation, la moyenne de ces deux tempé-

(1) *Procès-verbaux de la Société des Sciences physiques et naturelles de Bordeaux*, 16 juin 1904.

(2) Rappelons que le titre pondéral y de l'alcool aqueux se déduit de son titre volumétrique ou degré alcoolique v par la formule simple

$$y = \frac{v \cdot D}{100\, D_v}$$

où D et D_v représentent les densités (à 15°, par rapport à l'eau à 15°) de l'alcool absolu et de l'alcool aqueux de titre volumétrique v.

ratures qui, théoriquement, devraient se confondre, et qui doivent être, en fait, assez voisines l'une de l'autre pour assurer à leur moyenne une précision suffisante.

Pour que cette dernière condition soit remplie, beaucoup de soins doivent être apportés à la confection et à l'observation des tubes scellés. Nous employons des tubes en verre vert, d'environ 8 à 10^{mm} de diamètre intérieur, qui sont d'abord coupés en fragments d'une vingtaine de centimètres et soigneusement nettoyés. Dans ce but, on les immerge pendant plusieurs heures dans une solution de bichromate de potassium, fortement acidulée par de l'acide sulfurique; puis on les lave avec une solution étendue d'acide chlorhydrique, et on les rince abondamment avec de l'eau distillée bouillante. On les sèche, enfin, à l'abri des poussières et des vapeurs acides. On les ferme ensuite à une extrémité, et, après avoir introduit dans chacun d'eux deux perles de verre, préalablement nettoyées par le même procédé, on l'étire au voisinage de l'autre extrémité, de manière à constituer un canal étroit, à parois épaisses, faciles à fermer, après remplissage, d'un trait de chalumeau. Ce tube scellé, ainsi préparé, doit avoir de 8 à 10 centimètres de long. On le remplit à la façon d'un thermomètre, en y introduisant d'abord l'essence, puis l'acool aqueux, et en déterminant par des pesées les poids des deux liquides ainsi introduits. Ces poids, au moyen desquels se calcule la composition z du mélange, doivent être tels que le tube soit presque exactement rempli, la partie étranglée restant seule pleine d'air; on la ferme d'un trait de chalumeau, et l'on étiquette avec soin le tube scellé ainsi constitué.

Pour observer sa température T de séparation, dans le cas où celle-ci est supérieure à la température ordinaire, on le fixe par deux ligatures au réservoir d'un thermomètre (dont le zéro doit être fréquemment vérifié), et le tout est placé dans un bain d'eau (pour les températures inférieures à 90°) ou d'huile de vaseline (pour les températures supérieures), contenu dans un grand vase de Bohême (d'un litre au moins) que l'on chauffe progressivement. Lorsque l'on a atteint à peu près la température voulue, on fait subir au bain, par un chauffage intermittent, de lentes oscillations de température, pendant lesquelles on l'agite constamment avec le thermomètre muni de son tube scellé, en notant les températures t_1, t_2 correspondant à l'apparition et à la disparition du trouble, et en s'efforçant de restreindre l'intervalle qui les sépare. C'est là le point délicat de l'opération : il faut, pour bien saisir la

légère opalescence par laquelle le trouble commence à se manifester ou pour en bien observer la disparition, une certaine habitude et surtout de bonnes conditions d'éclairage; il est avantageux, en particulier, de placer le bain et le tube scellé qu'il contient devant un fond obscur, le tube étant, d'autre part, éclairé suivant son axe par une vive lumière, celle des nuages, par exemple, réfléchie sur le fond miroitant du vase de Bohême. Il importe aussi, pour que le contenu du tube scellé conserve en toutes ses parties la même composition, qu'il soit bien agité : c'est dans ce but qu'il y a été introduit deux perles de verre; il suffit de retourner vivement le tube pour qu'elles traversent toute la masse liquide en mélangeant les diverses couches. Cette dernière précaution a une extrême importance : en la négligeant, on s'expose à voir apparaître ou disparaître le trouble dans des mélanges de composition assez différente de la composition moyenne z déterminée au moment de la confection du tube, et, par suite, à trouver pour la température T de séparation des valeurs qui ne correspondent plus à cette composition z.

Dans le cas où la température de séparation à déterminer est inférieure à la température ordinaire, on opère de même, mais en refroidissant le bain d'eau par des fragments de glace (pour les températures supérieures à 0°), ou en le remplaçant par un bain d'alcool contenu dans un vase de Dewar, et dont on peut abaisser la température jusqu'à — 80° par des additions progressives de neige carbonique. Dans ce dernier cas, le thermomètre à mercure est remplacé par un thermomètre à toluène.

L'essence de térébenthine employée dans ces recherches était de l'essence des Landes, triplement rectifiée, dont les principales constantes physiques étaient les suivantes :

Densité à 25°	0,8580
Indice de réfraction à 25°	1,4665
Rotation (dans un tube de 100mm et pour la raie D)	— 33°,1

II. — Voici maintenant les résultats obtenus. Chacun des tableaux qui vont suivre est relatif aux mélanges d'essence et d'un alcool aqueux de titre donné : il correspond donc à une même valeur du titre alcoolique y. Nous y inscrivons, en regard de la composition z de chaque mélange, sa température de séparation $T = \frac{t_1 + t_2}{2}$, ainsi que l'écart

de cette dernière d'avec les deux températures lues t_1, t_2, dont elle est la moyenne.

I. Alcool à $v = 98°0$.	$y = 0,968$.
Poids d'alcool à 98° dans l'unité de poids du mélange.	Température de séparation.
$z = 0,027$	$T = -35,6 \pm 0,4$
0,048	$-23,0 \pm 0,2$
0,095	$-20,9 \pm 0,2$
0,132	$-18,1 \pm 0,2$
0,160	$-17,8 \pm 0,2$
0,244	$-18,8 \pm 0,2$
0,329	$-20,9 \pm 0,3$
0,426	$-26,1 \pm 0,2$
0,482	$-30,0 \pm 0,2$
0,580	$-45,3 \pm 0,3$
0,719	$-79,2 \pm 0,5$

II. Alcool à $v = 97°3$.	$y = 0,958$.
Poids d'alcool à 97°3 dans l'unité de poids du mélange.	Température de séparation.
$z = 0,007$	$T = - 5,0 \pm 0,1$
0,016	$- 2,3 \pm 0,1$
0,017	$- 2,1 \pm 0,1$
0,027	$- 1,2 \pm 0,2$
0,094	$- 0,2 \pm 0,3$
0,180	$- 1,4 \pm 0,2$
0,290	$- 4,8 \pm 0,2$
0,364	$- 8,0 \pm 0,2$
0,496	$-15,7 \pm 0,2$
0,590	$-28,1 \pm 0,1$
0,708	$-56,2 \pm 0,3$
0,756	$-72,0 \pm 0,5$

III. Alcool à $v = 96°5$.	$y = 0,946$.
Poids d'alcool à 96°5 dans l'unité de poids du mélange.	Température de séparation.
$z = 0,008$	$T = +13,7 \pm 0,3$
0,032	$+17,2 \pm 0,3$
0,068	$+17,3 \pm 0,2$
0,096	$+17,2 \pm 0,3$
0,166	$+16,8 \pm 0,2$
0,259	$+12,3 \pm 0,2$
0,358	$+ 7,7 \mp 0,3$
0,486	$+ 2,0 \pm 0,1$
0,533	$- 2,6 \pm 0,2$
0,625	$-14,6 \pm 0,2$
0,777	$-57,1 \pm 0,4$
0,809	$-64,0 \pm 0,5$

IV. Alcool à $v = 95°7$.	$y = 0,934$.
Poids d'alcool à 95°7 dans l'unité de poids du mélange.	Température de séparation.
$z = 0,032$	$T = +38,7 \pm 0,4$
0,046	$+41,0 \pm 0,4$
0,065	$+40,6 \pm 0,2$
0,122	$+38,7 \pm 0,5$
0,167	$+35,5 \pm 0,5$
0,238	$+26,6 \pm 0,4$
0,310	$+22,8 \pm 0,2$
0,488	$+11,6 \pm 0,2$
0,578	$+ 3,5 \pm 0,5$
0,746	$-26,5 \pm 0,5$
0,799	$-54,0 \pm 0,1$

V. Alcool à $v = 95°0$. $y = 0,924$.

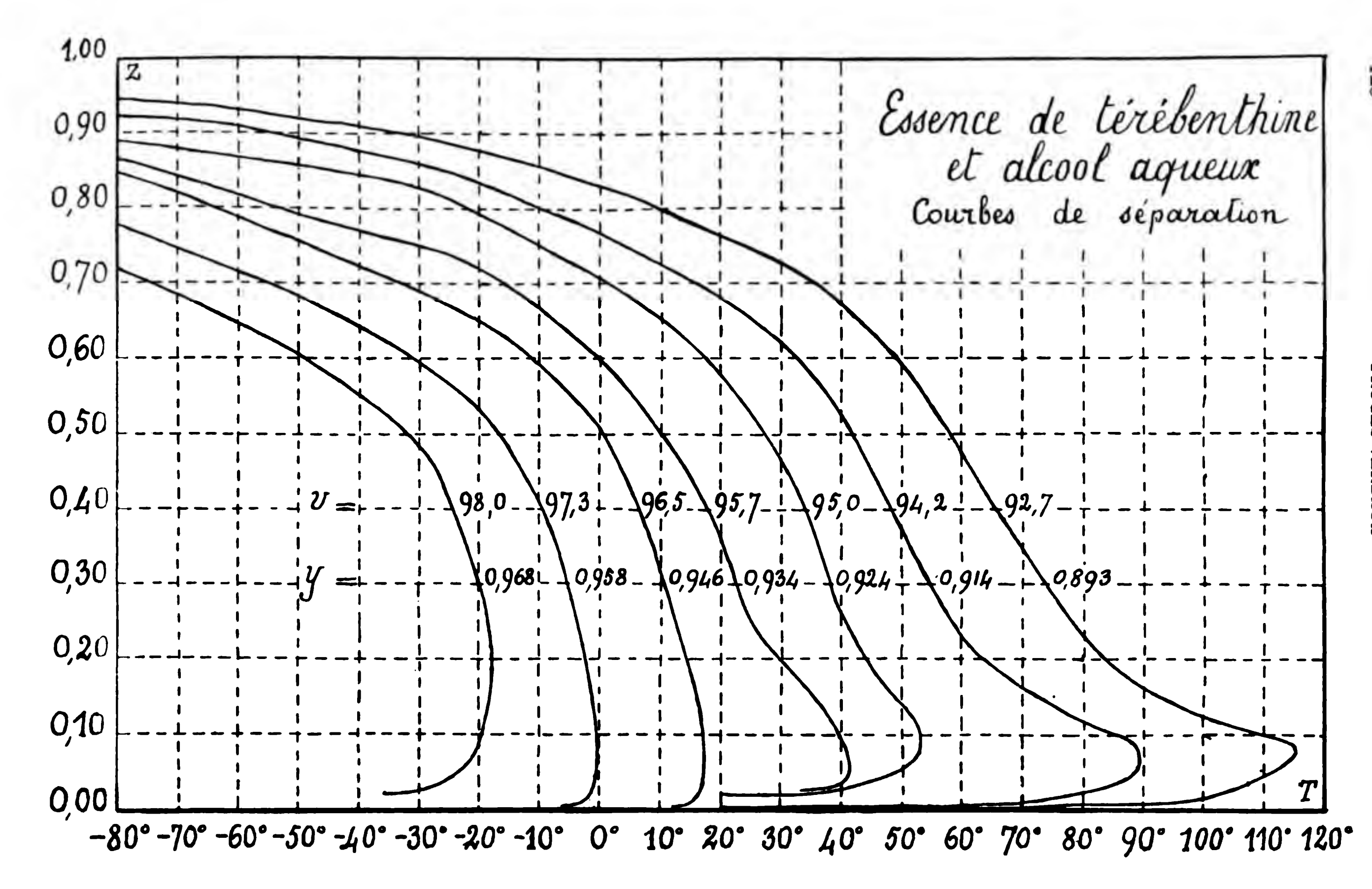
Poids d'alcool à 95° dans l'unité de poids du mélange.	Température de séparation.
$z = 0,024$	$T = +20,7 \pm 0,5$
0,034	$+42,2 \pm 0,5$
0,072	$+53,0 \pm 0,3$
0,107	$+53,1 \pm 0,2$
0,203	$+44,0 \pm 0,3$
0,306	$+37,2 \pm 0,2$
0,439	$+31,9 \pm 0,2$
0,483	$+29,6 \pm 0,2$
0,528	$+23,9 \pm 0,3$
0,614	$+16,3 \pm 0,1$
0,766	$-15,5 \pm 0,5$
0,811	$-24,0 \pm 0,5$
0,871	$-63,0 \pm 0,5$

IV. Alcool à $v = 94°2$. $y = 0,914$.

Poids d'alcool à 94°2 dans l'unité de poids du mélange.	Température de séparation.
$z = 0,001$	$T = +23°0 \pm 0,3$
0,002	$+62,0 \pm 0,8$
0,012	$+73,8 \pm 1,2$
0,017	$+76,6 \pm 0,9$
0,027	$+82,1 \pm 0,4$
0,056	$+88,5 \pm 0,5$
0,071	$+89,9 \pm 0,6$
0,107	$+85,5 \pm 0,5$
0,119	$+80,0 \pm 0,3$
0,172	$+68,9 \pm 0,4$
0,266	$+57,6 \pm 0,4$
0,310	$+54,5 \pm 0,3$
0,480	$+43,5 \pm 0,3$
0,619	$+31,0 \pm 0,3$
0,755	$+4,9 \pm 0,4$
0,773	$-1,0 \pm 0,3$
0,851	$-26,5 \pm 0,5$
0,888	$-46,0 \pm 1,0$

VII. Alcool à $v = 92°7$. $y = 0,893$.

Poids d'alcool à 92°7 dans l'unité de poids du mélange.	Température de separation.
$z = 0,012$	$T = +71,5 \pm 0,5$
0,016	$+99,1 \pm 0,7$
0,029	$+107,0 \pm 1,0$
0,066	$+113,4 \pm 0,4$
0,086	$+115,0 \pm 0,5$
0,099	$+110,2 \pm 1,0$
0,154	$+93,5 \pm 0,6$
0,252	$+77,6 \pm 0,4$
0,359	$+69,9 \pm 0,4$
0,588	$+50,5 \pm 0,3$
0,739	$+27,6 \pm 0,4$
0,789	$+14,2 \pm 0,6$
0,885	$-22,5 \pm 0,5$


Essence de térébenthine
et alcool aqueux
Courbes de séparation
v = 98,0 97,3 96,5 95,7 95,0 94,2 92,7
y = 0,968 0,958 0,946 0,934 0,924 0,914 0,893
Z
T
1,00 0,90 0,80 0,70 0,60 0,50 0,40 0,30 0,20 0,10 0,00
−80° −70° −60° −50° −40° −30° −20° −10° 0° 10° 20° 30° 40° 50° 60° 70° 80° 90° 100° 110° 120°

La représentation graphique des nombres contenus dans chacun de ces tableaux fournit une courbe : c'est la courbe de séparation des mélanges d'essence et d'alcool aqueux de titre y. L'examen de l'ensemble de ces courbes, figurées dans le graphique ci-contre, confirme et complète nos conclusions antérieures : l'hydratation progressive de l'alcool les déplace rapidement vers la région des températures élevées; autrement dit, plus un alcool est aqueux, plus il faut chauffer pour en faire un mélange homogène avec de l'essence de térébenthine.

De plus, ces courbes sont très notablement dissymétriques : elles se rapprochent beaucoup plus de la ligne $z = 0$ (essence pure) que de la ligne $z = 1$ (alcool aqueux pur), et ce phénomène, que nous avons déjà signalé, devient de plus en plus marqué à mesure que l'alcool devient plus aqueux et la température plus élevée; par exemple, à la température de 100°, l'addition à l'essence de moins de 2 °/₀ ($z = 0{,}018$) d'alcool à 92°,7 suffit pour donner un mélange trouble, tandis que, à la même température, l'alcool à 92°,7 peut dissoudre près de sept fois son poids d'essence ($z = 0{,}128$) sans cesser d'être homogène. Les courbes de séparation relatives à des mélanges contenant de l'alcool très aqueux affectent ainsi, entre les horizontales $z = 0$ et $z = 0{,}30$, une forme de plus en plus pointue.

Il faut ajouter, et ceci ne sera pas inutile pour l'interprétation de ces singuliers résultats, que, dans cette région, ces courbes sont particulièrement difficiles à déterminer : les températures auxquelles on observe la disparition ou la réapparition du trouble dans le tube scellé, au lieu de converger l'une vers l'autre lorsqu'on renouvelle l'expérience, vont en s'élevant progressivement; en particulier, lorsqu'on cherche à faire disparaître le trouble en élevant progressivement la température du tube constamment agité, on constate dans le liquide l'existence de points brillants qui ne disparaissent qu'à des températures de plus en plus élevées. La température de séparation semble ainsi dépendre du temps depuis lequel le tube scellé a été confectionné, des séjours qu'il a faits depuis lors à température élevée, peut-être même des oscillations de température qu'il a subies. Elle tend d'ailleurs vers une limite; c'est cette valeur limite qui a été indiquée dans les tableaux ci-dessus, et qui donne aux courbes de séparation, entre les horizontales $z = 0$ et $z = 0{,}30$, leur allure singulière. C'est ainsi que le point du tableau VII correspondant à la température maxima

de 115°,0 n'a été obtenu qu'après une ascension progressive dont voici les termes principaux :

$$z = 0{,}086 \left\{ \begin{array}{l} T = 99{,}6^{\circ} \pm 0{,}4^{\circ} \text{ (peu de temps après la confection du tube).} \\ 104{,}5 \pm 0{,}5 \\ 112{,}3 \pm 1{,}0 \\ 115{,}0 \pm 0{,}5 \text{ (valeur limite).} \end{array} \right.$$

D'autre part, les tubes correspondant à des teneurs en alcool dépassant $z = 0{,}30$ ne donnent pas lieu à cette variation consécutive : c'est donc bien à elle qu'est due la pointe qui termine, vers la région des températures élevées, les courbes de séparation.

De quelle nature est ce changement d'état non réversible, cette déformation permanente que subissent dans les premiers temps après leur confection les solutions d'alcool aqueux dans un excès d'essence? Il paraît vraisemblable de l'attribuer à la transformation d'une partie de l'essence en terpine, aux dépens de l'eau que contient l'alcool; transformation facilitée par l'action de la chaleur et limitée par ce fait que le mélange, pauvre en alcool aqueux, ne contient qu'une très faible proportion d'eau. Cette transformation sera d'autant plus abondante que l'alcool employé sera plus aqueux; on conçoit, dès lors, pourquoi l'anomalie dont il s'agit est d'autant plus marquée que le titre alcoolique est plus bas. D'autre part, la terpine étant peu soluble dans l'essence, plus soluble dans l'alcool, on s'explique aussi que cette anomalie ne subsiste plus dans les mélanges contenant plus de 30 p. 100 d'alcool. Ce sont les cristaux de terpine qui constitueraient ainsi les points brillants dont nous avons signalé plus haut l'existence dans les mélanges donnant lieu à la variation consécutive de la température de séparation : on comprend, dès lors, qu'ils se dissolvent quand on élève suffisamment la température, d'autant plus facilement d'ailleurs que le mélange au sein duquel ils ont pris naissance est plus riche en alcool.

III. — Les courbes de séparation que nous venons de décrire peuvent être envisagées comme les sections, par des plans parallèles à TOz, de la surface de séparation des mélanges ternaires « essence-alcool-eau », construite dans l'espace défini par les trois axes rectangulaires OT, Oy, Oz. Il est aisé d'en déduire les isothermes de la même surface,

c'est-à-dire les sections par des plans parallèles à yOz, relatives à des valeurs déterminées de la température T : la lecture du graphique ci-dessus donne, en effet, les nombres suivants, qui complètent et parfois rectifient ceux que nous avons antérieurement donnés.

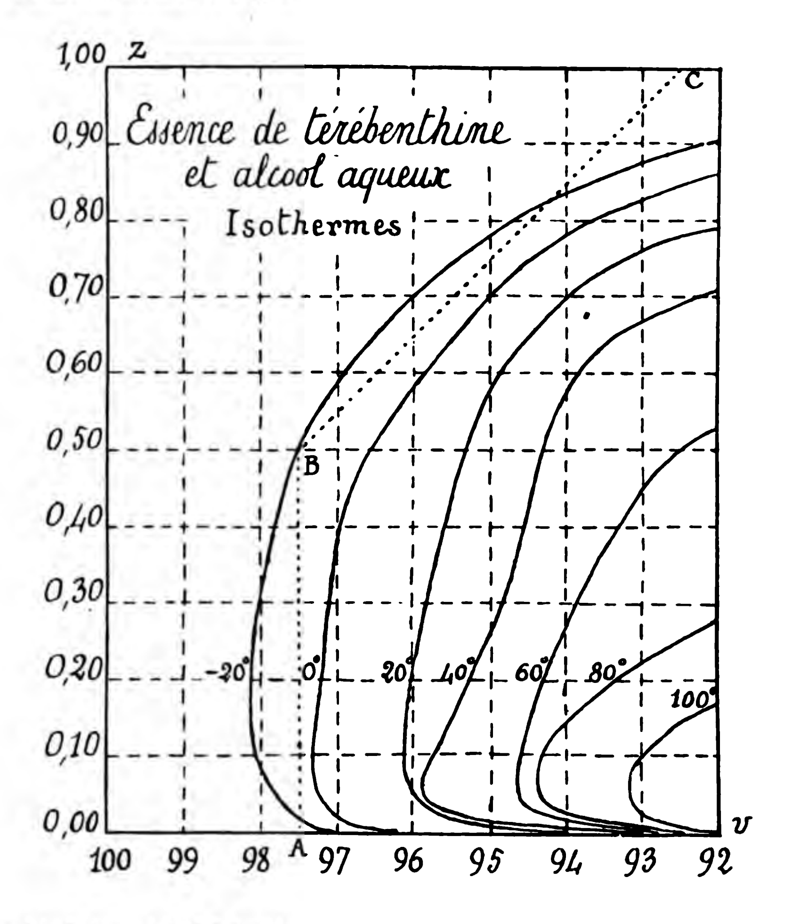
TITRE DE L'ALCOOL AQUEUX		PROPORTION D'ALCOOL AQUEUX DANS LE MÉLANGE						
Volumétrique.	Pondéral.	Isotherme −20°	Isotherme 0°	Isotherme +20°	Isotherme +40°	Isotherme +60°	Isotherme +80°	Isotherme +100°
$v=92{,}7$°	$y=0{,}893$	$z=$ Valeurs	....	très —	....	faibles.	0,009	0,014
94,2	0,914	Valeurs	tr. faibles	0,001	0,002	0,003	0,025	»
95,0	0,924	—	—	0,023	0,034	»	»	»
95,7	0,934	—	—	0,024	0,035	»	»	»
96,5	0,946	—	—	»	»	»	»	»
97,3	0,958	—	0,084	»	»	»	»	»
98,0	0,968	0,090	»	»	»	»	»	»
....	....	....	....	....	....	....	....	....
98,0	0,968	0,302	»	»	»	»	»	»
97,3	0,958	0,534	0,084	»	»	»	»	»
96,5	0,946	0,650	0,508	»	»	»	»	»
95,7	0,934	0,726	0,602	0,358	0,092	»	»	»
95,0	0,924	0,794	0,710	0,580	0,258	»	»	»
94,2	0,914	0,833	0,770	0,682	0,530	0,235	0,117	»
92,7	0,893	0,882	0,835	0,764	0,675	0,475	0.235	0,125

Ces nombres peuvent être résumés par un graphique, en prenant comme ordonnée la composition z des mélanges, et comme abscisse, soit le titre pondéral y de l'alcool aqueux, soit son titre volumétrique v : bien que le premier cas paraisse plus rationnel, nous avons, dans le graphique ci-dessous, adopté le second, comme plus directement applicable aux problèmes que peut poser la pratique. Rappelons que les points figuratifs situés à gauche de l'isotherme T° représentent la composition des mélanges qui sont homogènes à cette température T°; au contraire, les mélanges dont la composition correspond à des points situés à droite de cette isotherme sont hétérogènes à cette température.

Au point de vue pratique, si l'on veut constituer des mélanges d'essence de térébenthine et d'alcool aqueux, dont on soit certain qu'ils ne se troubleront point par refroidissement (celui-ci ne dépassant pas quelques degrés au-dessous de 0°), on voit qu'il suffira de se placer à

gauche de la ligne brisée ABC, qui laisse tout entière à sa droite l'isotherme 0°; ce qui conduit aux conditions pratiques suivantes :

Mélanger (en proportions quelconques) de l'essence et de l'alcool titrant au moins 97°,5 (volumétriques); ou bien, si le titre v de l'alcool



est inférieur à 97°,5 (mais au moins égal à 92°,5), le mélanger avec de l'essence dans des proportions telles que l'on ait

$$v + 10z \geqslant 102,5$$

z étant le poids d'alcool aqueux contenu dans l'unité de poids du mélange.

I. Sur l'inexistence du trisulfure de phosphore P^2S^3.
II. Mixtes de soufre et de sesquisulfure P^4S^3.
III. Faux équilibres visqueux de certains mélanges de sulfures de phosphore.
IV. Méthode nouvelle de fractionnement fondée sur les faux équilibres;

Par M. R. BOULOUCH.

—

I. — Un certain nombre de chimistes refusent de regarder le trisulfure de phosphore comme un composé défini, surtout parce que sa distillation fournit des produits qui n'ont pas cette composition; d'ailleurs la constitution mixte de ce corps me paraît résulter de ce fait aisé à observer, que sa fusion déjà manifeste un peu au-dessus de 200°, ne devient totale que vers 300°. Mais on ne peut espérer l'adhésion de tous les chimistes à cette opinion que si on peut séparer les corps, définis ou non, dont le mélange constitue le trisulfure de phosphore.

J'ai réussi à instituer une méthode qui permet d'effectuer une telle séparation, non seulement pour P^2S^3, mais encore pour tous les corps dont les formules sont comprises entre P^4S^3 et P^2S^5.

Je me suis préoccupé de vérifier si les corps de concentration en soufre, supérieure à celle de P^4S^3 avaient des propriétés indépendantes de leur mode de préparation (action du soufre sur le phosphore blanc, sur le phosphore rouge, sur le sesquisulfure de phosphore, et pour P^2S^3 action de H^2S sur PCl^3).

Cette indépendance est absolument réalisée, si on prend la précaution de les fondre totalement ou mieux de les porter à l'ébullition pour obtenir un liquide homogène.

II. — Cette étude préliminaire m'a amené à utiliser uniquement dans les préparations l'action la plus facile à régler, celle du soufre sur le sesquisulfure P^4S^3. Cette action présente deux phases; si l'on maintient à une température supérieure à 50° des mélanges même grossièrement pulvérisés de soufre octaédrique et de sesquisulfure récemment préparé, on voit les deux corps se liquéfier mutuellement

et donner naissance à des mixtes partiellement ou complètement liquides. Ces mixtes non encore signalés sont comparables aux mixtes déjà connus de soufre et de phosphore, de sesquisulfure et de phosphore; comme les mixtes de soufre et de phosphore, ces nouveaux corps sont en faux équilibre chimique; si on élève leur température, ils présentent un point de réaction quelquefois fort net, la réaction peut même affecter une allure explosive, tout en demeurant beaucoup plus modérée que celle des mixtes de soufre et de phosphore; c'est ainsi que le corps de concentration en soufre 0,723 étant porté à 125°, la masse jaune devient rapidement rouge foncé, et la température du mélange monte brusquement à 270°. Cette deuxième phase de l'action peut toujours s'effectuer lentement, par une transformation isothermique; par exemple, un mixte de composition représentée par PS^3, complètement liquide à 100° étant maintenu pendant 100 heures à cette température, on voit se former un précipité qui envahit peu à peu presque toute la masse; ce précipité, lavé au sulfure de carbone (dans lequel il paraît à peu près insoluble), a une concentration en soufre un peu inférieure à P^3S^6. Il est d'ailleurs remarquable que les produits obtenus par réaction rapide ou par réaction lente ont des propriétés identiques quand ils ont subi la fusion totale.

III. — Les liquides provenant de cette fusion totale présentent une curieuse propriété que nous allons analyser, en considérant seulement les corps dont la composition est comprise entre P^4S^3 et P^4S^8; le refroidissement rapide de tels liquides fournit des corps d'aspects très différents; les plus riches en soufre sont des solides très bien cristallisés, friables; les moins riches sont des corps visqueux; aux concentrations intermédiaires correspondent des cristaux baignant dans une matière visqueuse. Il n'est pas malaisé de prévoir que les corps visqueux sont en faux équilibre apparent; cependant leur transformation est très lente à la température ordinaire, même au contact de nombreux germes cristallins, elle ne devient pas rapide aux températures plus élevées, de telle sorte que ces corps visqueux se forment même quand le refroidissement est lent et s'effectue sans précautions spéciales; on peut regarder comme vérifiant cette assertion ce fait que M. Giran (*C. R.*, t. CXLII, p. 399) a obtenu involontairement ces mixtes visqueux dans son travail sur les points de solidification des

sulfures de phosphore, de telle sorte que la courbe qu'il a tracée est, dans la portion qui s'étend de P^4S^3 au delà de P^4S^4, relative au phénomène mal défini du passage de l'état visqueux à l'état fluide; les véritables points de solidification sont beaucoup plus élevés; je prendrai comme exemple le corps de concentration 0,500 qui, d'après M. Giran, serait un eutectique fondant totalement à + 46°; ce corps, maintenu un grand nombre d'heures à + 100°, cristallise, quelquefois spontanément et toujours après l'introduction d'un germe cristallin convenable(P^8S^{11}); la cristallisation, assez lente à cette température, est plus rapide à + 130°; lorsqu'elle s'est arrêtée, il faut dépasser + 150° pour produire la fusion totale du corps.

IV. — Le refroidissement suffisamment brusque des liquides étudiés présente le caractère général suivant : séparation en deux mixtes inégalement riches en soufre; le plus riche est en véritable équilibre, l'autre est en faux équilibre visqueux, et l'une des conséquences de ce faux équilibre est la solubilité du mixte dans le sulfure de carbone; si, la séparation n'ayant pas lieu, l'ensemble est visqueux, il suffit d'agiter avec du sulfure de carbone pour obtenir la précipitation plus ou moins rapide d'une poudre cristalline à peu près insoluble, tandis que la partie visqueuse reste dissoute dans le sulfure de carbone qui l'abandonnera par évaporation en lui laissant la forme visqueuse.

Cette première séparation étant effectuée, on peut reprendre les produits obtenus : le mixte visqueux abandonné à la température ordinaire, ou mieux porté quelques heures au delà de 100° étant l'objet, après refroidissement, d'un nouveau traitement au sulfure de carbone, est le siège d'une nouvelle séparation, et ainsi de suite; la partie soluble s'appauvrit de plus en plus en soufre, et on finit par atteindre un corps limite, soluble sans résidu dans le sulfure de carbone et qui diffère fort peu de P^4S^3. En sens inverse, on fond la poudre cristalline de la première opération; le liquide refroidi rapidement donne un corps que l'on pulvérisera s'il est insuffisamment visqueux, qui, traité par le sulfure de carbone, lui abandonnera une certaine proportion de mixte visqueux; chaque opération, composée d'une fusion, d'un refroidissement brusque, suivi immédiatement d'un traitement au sulfure de carbone, produit un enrichissement en soufre de la poudre cristalline résiduelle jusqu'à ce qu'on ait obtenu un corps limite de composition invariable représentée par P^3S^5.

Le corps P^2S^3 compris entre P^4S^3 et P^3S^5 n'échappe pas à la règle exposée ci-dessus et ne présente aucun phénomène particulier.

Conclusion. — Il n'existe pas de sulfures de phosphore définis ayant une formule comprise entre P^4S^3 et P^3S^5 et par conséquent pas de trisulfure de phosphore. P^3S^5 n'est pas d'ailleurs nécessairement un composé défini.

Séance du 12 juillet 1906.

PRÉSIDENCE DE M. DE NABIAS

Variations d'état éprouvées par le carbone amorphe sous l'influence d'une brusque variation de température. Influence d'oscillations de température sur cet état;

Par M. O. MANVILLE

Dans plusieurs notes insérées aux procès-verbaux de la Société (1) nous avons fait connaître *les variations d'état qu'éprouve le carbone amorphe sous l'influence de la température et sous l'influence d'oscillations de température*, mais nous avons fait remarquer que les propositions en lesquelles on pourrait traduire les résultats de nos expériences n'avaient de sens que si le carbone avait été chauffé et refroidi *lentement*. Nous allons faire connaître maintenant ce qui se passe lorsque, après avoir chauffé *lentement* un carbone amorphe, on vient à le refroidir *brusquement*.

Nos expériences ont porté sur du fusain préparé d'une façon identique à celle que nous avions adoptée dans nos recherches sur les *variations d'état* par *refroidissement lent*. Les conditions expérimen-

(1) *Action de l'oxygène sur le carbone amorphe et modifications de l'état du carbone amorphe sous l'influence d'oscillations de température* (séance du 20 juillet 1905).

Variations d'état éprouvées par le carbone amorphe sous l'influence d'oscillations de température (séance du 31 mai 1906).

Variations d'état éprouvées par le carbone amorphe sous l'influence de la température (séance du 14 juin 1906).

tales sont restées les mêmes que celles de toutes nos expériences antérieures. Pris dans son *état initial*, ce charbon a donné par combinaison directe avec l'oxygène de l'anhydride carbonique CO^2 à 87°. Porté dans le vide à 450° et refroidi *brusquement*, il a donné, dans les mêmes conditions, par combinaison directe avec l'oxygène, de l'anhydride CO^2 à 50°.

Si on soumet maintenant ce carbone pris dans l'état où il a été laissé par ce brusque refroidissement à des oscillations de température comprises entre les limites $T_0 = 15°$, $T_1 = 350°$, l'expérience constate que la température de formation de l'anhydride carbonique $CO^2 = 50°$ reste sensiblement invariable. Voici les résultats de nos expériences :

Numéro d'ordre des oscillations.	Température de formation de CO^2.
—	—
1	50°
2	52°
3	51°
4	50°
5	51°
6	52°
7	52°

Prenons maintenant ce carbone, portons-le dans le vide à la température de 450° et soumettons-le à un *refroidissement lent;* puis, pour connaître son état, faisons passer sur lui un courant d'oxygène dont la vitesse est identique à celle des expériences précédentes, nous constaterons alors un fait très remarquable. A l'*état invariable*, que ce carbone semblait posséder à la suite d'un *refroidissement brusque*, succède un *état* qui est *variable* si on le soumet à l'influence d'oscillations de température comprise entre les limites $T^o = 15°$, $T_1 = 350°$. Voici les résultats de nos expériences :

Numéro d'ordre des oscillations.	Température de formation de CO^2.
—	—
1	52°
2	55°
3	58°
4	62°
5	65°
6	69°
...	...

Ces faits ne sont pas particuliers à un carbone pris dans l'*état initial* que nous avons défini ; ils se reproduisent si on prend un carbone amorphe ayant déjà subi des variations d'état par *échauffement* et *refroidissement lent*. En effet, si l'on prend un carbone dans un *état limite* caractérisé par la température de formation de $CO^2 = 245°$, qu'on le porte dans le vide à la température de 450°, puis qu'on le *refroidisse brusquement*, la température de formation de CO^2 devient dans les mêmes conditions expérimentales 115°. Si, à partir de ce moment, on effectue sur ce carbone des oscillations de température comprises entre les limites $T_0 = 15°$, $T_1 = 350°$, l'expérience constate que la température de formation de CO^2 reste sensiblement invariable, du moins dans les cinq ou six premières oscillations.

Si on augmente le nombre des oscillations, les limites restant les mêmes, cette température de formation de CO^2 varie un peu ; mais cette variation n'est pas indéfinie, car après 20 oscillations semblables, on constate l'existence d'un nouvel *état limite*, caractérisé par une température de formation de $CO^2 = 154°$, qui reste sensiblement invariable quel que soit le nombre des oscillations auxquelles on le soumet à partir de ce moment. Voici les résultats de quelques-unes de nos expériences :

Numéro d'ordre des oscillations.	Température de formation de CO^2.
—	—
1	114°
2	115°
3	117°
4	116°
5	117°
6	119°
7	120°
8	122°
9	126°
10	130°
11	134°
...	...
17	152°
18	154°
19	155°
20	153°
21	154°
22	155°
...	...

Pris dans cet état et porté dans le vide à la température de 450°, puis soumis à un *refroidissement lent*, ce carbone quitte cet *état invariable* ou du moins *sensiblement invariable*, pour reprendre un nouvel état *variable* lorsqu'on le soumet aux mêmes oscillations de température.

Numéro d'ordre des oscillations.	Température de formation de CO^2.
1	121°
2	123°
3	125°
4	127°
...	...

Influence des limites des oscillations de température.

Nous avons aussi étudié l'influence que pourrait avoir sur ces phénomènes les limites de l'oscillation de température, et nous avons constaté que si, sur un carbone amorphe chauffé *lentement* dans le vide à 450° et *brusquement refroidi*, on effectuait des oscillations de température de limites et d'amplitudes différentes, l'allure des phénomènes variait avec l'*amplitude* de l'oscillation. Ainsi si, sur un carbone amorphe pris dans l'*état caractérisé* par la température de formation de $CO^2 = 50°$ on effectue des oscillations de température ayant pour limites $T_0 = 15°$, $T_1 = 300°$ au lieu de $T_0 = 15°$, $T_1 = 350°$, on constate que l'état de ce carbone caractérisé par la température de formation de $CO^2 = 50°$ est sensiblement *invariable* quel que soit le nombre des oscillations $T_0 = 15°$, $T_1 = 300°$ que l'on effectue sur lui.

Si nous réunissons maintenant les résultats de toutes nos expériences, nous voyons que l'on peut formuler à leur sujet les propositions suivantes :

Proposition I. — *Étant donné un carbone amorphe pris dans un état physique et chimique bien déterminé, si on le porte dans le vide d'une température initiale* T_0 *à une température finale* T_2*, puis qu'on le fasse brusquement refroidir de cette température* T_2 *à la température* T_0*, on obtient un nouvel état de ce carbone caractérisé par la propriété suivante :*

Placé dans un courant d'oxygène bien réglé, ce carbone donne, par

combinaison directe, de l'anhydride carbonique dont la température de formation demeure sensiblement **invariable** *lorsque, prenant ce carbone dans cet état, on le soumet à des oscillations de température comprises entre les limites* T_0, T_1 (T_1 ayant une valeur inférieure à celle de T_2).

Proposition II. — *Il existe une certaine valeur* $\mathfrak{T}$ *de* T_1, *plus petite que* T_2, *pour laquelle cette température de formation de* CO^2 (les conditions expérimentales restant les mêmes) *varie sensiblement lorsqu'on fait croître le nombre des oscillations; mais à cette valeur* $\mathfrak{T}$ *correspond une* **température limite** *très voisine de la température de formation initiale, pour laquelle la variation de formation de* CO^2 *redevient insensible.*

Si $T_1 < \mathfrak{T}$, *le carbone, pris dans l'état où il se trouvait après la perturbation brusque* T_2, T_0, *ne subit plus l'influence des oscillations de température* T_0, T_1 *auxquelles on le soumet à partir de ce moment.*

Proposition III. — *Si un carbone amorphe pris dans un état* **sensiblement invariable**, *obtenu par un refroidissement brusque* T_2, T_0, *est porté* **lentement** *de la température* T_0 *à la température* T_2 *et est ensuite* **refroidi lentement** *de la température* T_2 *à la température* T_0, *il quitte* **l'état invariable** *dans lequel il avait été fixé par le* **refroidissement brusque**. *Soumis à des oscillations de température comprises entre les limites* T_0, T_1 ($T_1 < T_2$) *il subit des variations analogues à celles qu'il aurait subies, s'il n'avait été soumis qu'à des* **échauffements** *et à des* **refroidissements lents**.

Variations d'état éprouvées par le carbone amorphe sous l'influence d'une brusque variation de température. Influence de la température sur cet état;

Par M. O. MANVILLE.

Étant donné un carbone amorphe pris dans des conditions physiques et chimiques bien déterminées, nous avons vu dans une note

précédente [1] que, sous l'influence d'une brusque variation de température, ce carbone prenait un *état* caractérisé par les propriétés suivantes :

1° Cet *état* reste sensiblement *invariable*, quel que soit le nombre des oscillations auxquelles on le soumet, pourvu que l'amplitude de ces oscillations soit inférieure à une certaine limite.

2° Cet *état varie un peu*, lorsqu'on le soumet à l'influence d'oscillations de température d'amplitude suffisante ; mais cette variation n'est pas indéfinie, et l'expérience constate, pour une amplitude donnée, l'existence d'un *état limite*, voisin de l'*état initial* à partir duquel les oscillations de température auxquelles on le soumet désormais n'ont plus d'influence sensible.

Mais ces résultats ne s'appliquent qu'aux différences d'état présentées à une température donnée, sous une pression donnée, par un carbone amorphe ayant subi une brusque variation de température, quand on passe d'une oscillation à une autre, et l'énoncé des propositions en lesquelles nous les avons traduits d'une façon plus explicite ne nous fournit aucun renseignement sur les différences d'état que pourrait présenter un tel carbone à une même température et sous une pression donnée dans l'intervalle d'une même oscillation. Nous avons vu dans l'étude des variations d'état présentées par un carbone amorphe sous l'influence d'*échauffements* et de *refroidissements lents* combien il était difficile de résoudre ce problème par l'expérience, mais qu'il était possible toutefois d'en obtenir une solution en se proposant de résoudre la question suivante : *A une température* τ, *comprise entre les limites de température* T_0, T_1 *d'une oscillation, et pour une pression donnée, le carbone amorphe ayant subi une variation d'état par suite d'une brusque variation de température passe-t-il par le même état lorsqu'on le chauffe lentement de* T_0 *à* T_1 *ou lorsqu'on le laisse refroidir lentement de* T_1 *à* T_0 ?

Pour avoir la réponse à cette question, nous avons mis dans un tube à réaction du fusain préparé tout d'abord comme nous l'avons indiqué dans notre note du 20 juillet 1905 [2]. Ensuite nous l'avons

(1) *Variations d'état éprouvées par le carbone amorphe sous l'influence d'une brusque variation de température. — Influence d'oscillations de température sur cet état (Procès-verbaux des séances de la Société des Sciences physiques et naturelles de Bordeaux*, séance du 12 juillet 1906). Voir aussi *C. R. de l'Académie des Sciences*, t. CXLII, n° 26, p. 1523, 25 juin 1906.

(2) *Action de l'oxygène sur le carbone amorphe (Procès-verbaux des séances de la Société des Sciences physiques et naturelles de Bordeaux*, séance du 20 juillet 1905).

porté dans le vide de la température $T_0 = 15°$ à la température $T_2 = 450°$, puis *refroidi brusquement* en huit minutes de la température 450° à la température 15°.

Ces opérations faites, nous nous sommes placé dans des conditions expérimentales bien déterminées, et nous l'avons chauffé lentement dans le vide. Pour connaître son état à une température donnée τ, nous nous sommes servi d'un courant d'oxygène bien réglé, et nous avons pris pour caractériser cet état la quantité de *carbonate de baryum* formée pendant une minute dans un très petit barboteur à eau de baryte, par le passage de l'anhydride carbonique formé pendant ce temps par combinaison directe de l'oxygène et du carbone dans l'état où il se trouvait à cette température et sous la pression donnée.

Les conditions d'une première expérience furent $T_0 = 15°$, $T_1 = 300°$; la température τ choisie fut celle de la formation initiale de l'anhydride carbonique.

1re PHASE. — Le carbone est porté lentement dans le vide de la température 15° à la température 300°. L'anhydride carbonique se forme à une température $\tau = 50°$, une minute après, le courant d'oxygène est arrêté, le carbone est mis dans le vide, puis chauffé *lentement* à 300°.

2e PHASE. — On laisse le carbone se refroidir *lentement* dans le vide de la température 300° à la température 15°, puis lorsqu'on approche de la température $\tau = 50°$, on le soumet à un courant d'oxygène identique à celui qui avait été employé dans la première phase. On constate qu'à cette température il se forme pendant une minute une quantité de carbonate de baryum sensiblement égale à celle qui s'était formée à la même température pendant la phase d'échauffement. Cependant si on continue à observer ce qui se passe au-dessous de cette température et si on substitue au barboteur précédent un nouveau barboteur dont la liqueur est très limpide, on constate qu'il se forme encore de l'anhydride carbonique à la température $\tau' = 45°$.

La différence $\tau - \tau' = 50° - 45° = 5°$ semble indiquer que *l'état* du carbone en expérience varie avec la température, et qu'à une température donnée et une pression donnée, il n'est pas le même, soit qu'on le prenne dans la phase d'*échauffement*, soit qu'on le prenne dans la phase de *refroidissement*. Mais il ne faut pas oublier que dans

l'étude du même problème sur les *variations d'état du carbone amorphe n'ayant subi que des variations très lentes de température,* nous avons été conduit à corriger les résultats de nos expériences d'erreurs pouvant provenir, soit des différences de température qui existent entre le bain d'huile et la masse du charbon qui y est plongée, soit des différences des vitesses de refroidissement de ces deux corps.

Des expériences particulières faites à ce sujet il résulte que, pendant la 1re phase de l'expérience, au voisinage de 50°, le charbon est à une température inférieure de 2° environ de celle indiquée par le bain d'huile, et qu'au contraire, pendant la 2e phase, la température du charbon est supérieure d'environ 1° à celle indiquée par le bain d'huile.

Si nous tenons compte de ces corrections, nous voyons que l'intervalle $\tau - \tau' = 5°$ se réduit à 2°, intervalle sensiblement négligeable.

Si, au lieu de prendre comme limites de l'oscillation $T_0 = 15°$, $T_1 = 300°$, nous prenons $T_0 = 15°$, $T_1 = 350°$, l'allure des phénomènes change un peu, et l'expérience constate qui si pendant la phase d'*échauffement* il y a eu formation d'anhydride carbonique à 50°, il s'en produit encore au voisinage de 40° pendant la période du *refroidissement.* Dans ce cas, l'intervalle $\tau - \tau' = 10°$ se réduit à 8° et ne peut plus être négligé.

Réunissons maintenant les résultats de toutes ces expériences, nous verrons qu'on peut à leur sujet énoncer la proposition suivante :

Si un carbone amorphe, pris dans des conditions physiques et chimiques bien déterminées, est porté dans le vide d'une température T_0 *à une température* T_2 *et brusquement refroidi dans le vide de cette température* T_2 *à* T_0, *il prend un certain état qui est différent de l'état initial qu'il avait avant la perturbation* T_2, T_0.

Si maintenant on porte ce carbone dans le vide, de la température T_0 *à la température* T_1 $(T_1 < T_2)$, *pour le laisser ensuite refroidir lentement dans le vide de la température* T_1 *à la température* T_0 :

1° Si T_1 *est plus petit qu'une certaine valeur limite* $\mathfrak{T}$, *l'état de ce carbone est sensiblement invariable avec la température.*

Pour une même température τ, *comprise entre les limites* T_0, T_1, *l'état de ce carbone est sensiblement le même, qu'on le prenne soit dans la phase d'échauffement, soit dans la phase de refroidissement.*

2° Si $T_1 > \mathfrak{T}$:

L'état de ce carbone semble varier semsiblement avec la température.

Pour une même température τ, comprise entre les limites T_0, T_1, *l'état de ce carbone n'est pas tout à fait le même, lorsque τ se rapporte à la phase d'échauffement ou à la phase de refroidissement.*

Enfin, il existe une température τ dans la phase d'échauffement, et une température τ', différente de τ dans la phase de refroidissement, pour lesquelles les états de ce carbone donnent, avec un même courant d'oxygène, la même vitesse de réaction.

Séance du 26 juillet 1906.

PRÉSIDENCE DE M. BAYSSELLANCE

Théorème sur les Vecteurs. Origine de la notion de moment d'un vecteur par rapport à un axe;

Par M. O. MANVILLE.

Dans les comptes rendus des procès-verbaux de la Société [1], nous avons donné la solution du problème suivant :

Étant donnés deux vecteurs, MN *et* PQ; *l'un* MN *pouvant être considéré comme la résultante géométrique d'un système de vecteurs* MA_1, MA_2, ..., MA_n, *et l'autre* PQ, *comme la résultante d'un deuxième système de vecteurs* PB_1, PB_2, ..., PB_n, *existe-t-il une loi de correspondance telle que* PQ *étant le vecteur correspondant de* MN, *d'après cette loi, soit aussi la résultante géométrique des vecteurs* PB_1, PB_2, ..., PB_n *correspondants respectifs des vecteurs* MA_1, MA_2, ..., MA_n, *suivant la même loi?*

Si on rapporte ces vecteurs à trois axes de coordonnées rectangu-

[1] *Théorème sur les vecteurs et théorème de Varignon* (*Procès-verbaux des séances de la Société des Sciences physiques et naturelles de Bordeaux*, séance du 18 mai 1905).

laires ayant pour origine l'origine du vecteur MN; qu'on désigne par a, b, c, les coordonnées du point P par rapport à ces axes, par X, Y, Z, les trois composantes du vecteur MN et par φ, χ, ψ, les trois composantes du vecteur correspondant PQ par rapport à ces mêmes axes; nous avons vu que la loi donnant la solution du problème ci-dessus s'exprimait analytiquement au moyen des trois relations suivantes :

$$(1) \begin{cases} \varphi = F_1(a, b, c)X + G_1(a, b, c)Y + H_1(a, b, c)Z + K_1(a, b, c) \\ \chi = F_2(a, b, c)X + G_2(a, b, c)Y + H_2(a, b, c)Z + K_2(a, b, c) \\ \psi = F_3(a, b, c)X + G_3(a, b, c)Y + H_3(a, b, c)Z + K_3(a, b, c) \end{cases}$$

dans lesquelles F_1, F_2, ..., K_3 sont douze fonctions arbitraires de a, b, c.

En étudiant les propriétés de cette loi de correspondance, nous avons été conduit à montrer que le théorème dit *de Varignon*, sur le *moment de la résultante d'un système de vecteurs issus d'un même point* O, *par rapport à un autre point* A, n'était qu'un cas particulier d'un théorème plus général, qu'on obtient quand on se propose de déterminer les fonctions arbitraires F_1, F_2, ..., K_2, K_3 par la condition que le vecteur PQ soit en outre perpendiculaire au plan déterminé par le vecteur MN et le point P.

Dans cette note nous nous proposons d'étudier *les propriétés que confère la loi exprimée par les relations* (1) *à la projection du vecteur* PQ *sur un axe quelconque* D *passant par le point* P.

Désignons par α, β, γ, les cosinus des angles que l'axe D fait avec les axes de coordonnées.

Au point P, (a, b, c) pris sur cet axe correspond un vecteur PQ dont les composantes sont φ, χ, ψ.

Au point P' (a', b', c), pris sur le même axe correspondra un vecteur P'Q' dont les composantes seront φ', χ', ψ'.

Soient : Pq la projection du vecteur PQ sur D;

P'q' celle du vecteur P'Q' sur le même axe.

Proposons-nous maintenant de chercher **les conditions nécessaires et suffisantes** *pour que l'on ait* :

$$(2) \qquad Pq = P'q',$$

quels que soient l'axe D *et la position du point* P *pris sur cet axe.*

Remarquons que la condition (2) peut s'écrire :

$$\varphi.\alpha + \chi.\beta + \psi.\gamma = \varphi'.\alpha + \chi'.\beta + \psi'.\gamma$$

c'est-à-dire

(3) $$(\varphi' - \varphi)\alpha + (\chi' - \chi)\beta + (\psi' - \psi)\gamma = 0.$$

D'après l'énoncé du problème, cette expression doit être une identité quels que soient α, β, γ. Pour qu'il en soit ainsi, il faut et il suffit que l'on ait, quel que soit le point P' pris sur l'axe, les identités suivantes :

(4) $$\begin{cases} \varphi' = \varphi \\ \chi' = \chi \\ \psi' = \psi \end{cases}$$

c'est-à-dire, en tenant compte de (1),

(5) $$\begin{cases} [F_1(a', b', c') - F_1(a, b, c)]X + [G_1(a', b', c') - G_1(a, b, c)]Y \\ \quad + [H_1(a', b', c') - H_1(a, b, c)]Z + [K_1(a', b', c') - K_1(a, b, c)] = 0 \\ [F_2(a', b', c') - F_2(a, b, c)]X + [G_2(a', b', c') - G_2(a, b, c)]Y \\ \quad + [H_2(a', b', c') - H_2(a, b, c)]Z + [K_2(a', b', c') - K_2(a, b, c)] = 0 \\ [F_3(a', b', c') - F_3(a, b, c)]X + [G_3(a', b', c') - G_3(a, b, c)]Y \\ \quad + [H_3(a', b', c') - H_3(a, b, c)]Z + [K_3(a', b', c') - K_3(a, b, c)] = 0 \end{cases}$$

Ces trois relations constituent un système de trois équations linéaires et non homogènes, si l'on y regarde pour un instant les trois quantités X, Y, Z comme trois inconnues. D'après la théorie de ces équations, on sait que l'existence pour X, Y, Z de valeurs bien déterminées vérifiant les relations (5) entraîne la proposition suivante :

Le déterminant formé au moyen des coefficients des inconnues est différent de zéro et réciproquement.

Énoncer les conditions *nécessaires* et *suffisantes* pour que les relations (5) soient vérifiées revient donc à énoncer, lorsqu'on donne à X, Y, Z des valeurs bien déterminées : que le déterminant formé au moyen des coefficients de ces quantités dans les relations (5) est *différent de zéro* pour toutes les valeurs de a', b', c' vérifiant les équations

(6) $$\frac{x - a}{\alpha} = \frac{y - b}{\beta} = \frac{z - c}{\gamma}$$

de l'axe D.

Ce que nous pouvons encore traduire de la façon suivante : *Les conditions nécessaires et suffisantes pour que la projection du vecteur correspondant* $P_j Q_j$ *sur l'axe* D, *ait la même valeur quelle que soit la position du point* P_j *sur cet axe, sont de faire choix des fonctions* F_i, G_i, H_i ($i = 1, 2, 3$) *d'une façon telle que le déterminant*

$$(7)\ \mathfrak{D} = \begin{vmatrix} F_1(x,y,z)-F_1(a,b,c) & G_1(x,y,z)-G_1(a,b,c) & H_1(x,y,z)-H_1(a,b,c) \\ F_2(x,y,z)-F_2(a,b,c) & G_2(x,y,z)-G_2(a,b,c) & H_2(x,y,z)-H_2(a,b,c) \\ F_3(x,y,z)-F_3(a,b,c) & G_3(x,y,z)-G_3(a,b,c) & H_3(x,y,z)-H_3(a,b,c) \end{vmatrix}$$

soit différent de zéro pour toutes les valeurs de x, y, z, vérifiant les égalités (6).

Nous pouvons maintenant énoncer le théorème suivant :

Théorème. — *Étant donné un vecteur* MN *et un point* P *dans l'espace; si on fait correspondre au vecteur* MN *un vecteur* PQ *dont les composantes sont définies par les relations* (1) :

I. — *Ce vecteur* PQ *est la résultante géométrique de vecteurs* $PB_1, \ldots, PB_n$, *correspondants respectifs suivant la même loi de vecteurs* $MA_1, \ldots, MA_n$ *dont* MN *est la résultante géométrique.*

II. — *Si par le point* P *on mène un axe quelconque* D, *à chaque point* P_j *de cet axe correspondra un vecteur* P_jQ_j. *Pour que la projection de ces vecteurs* P_jQ_j *sur l'axe* D *ait la même valeur, il faut et il suffit que les fonctions* F_i, G_i, H_i ($i = 1, 2, 3$) *qui figurent dans les relations* (1) *soient choisies de telle sorte que le déterminant* $\mathfrak{D}$, *formule* (7), *soit différent de zéro pour toutes les valeurs de* x, y, z *vérifiant les équations de l'axe* D.

On peut se proposer de chercher ce que deviennent ces conditions si l'on veut que cette proposition soit en outre indépendante de la direction des axes.

Nous avons vu [1] que, dans ce cas, le nombre des fonctions arbitraires dont les équations (1) dépendent se réduit à quatre et que l'on a :

$$K_1 = K_2 = K_3$$
$$\begin{cases} F_1 = H_2 = G_3 \\ F_2 = G_1 = H_3 \\ F_3 = H_1 = G_2 \end{cases}$$

[1] *Théorème sur les vecteurs et théorème de Varignon*, p. 4.

$\mathfrak{D}$, devient alors le déterminant symétrique suivant :

$$(8)\quad \mathfrak{D}_1 = \begin{vmatrix} F_1(x,y,z)-F_1(a,b,c) & F_2(x,y,z)-F_2(a,b,c) & F_3(x,y,z)-F_3(a,b,c) \\ F_2(x,y,z)-F_2(a,b,c) & F_3(x,y,z)-F_3(a,b,c) & F_1(x,y,z)-F_1(a,b,c) \\ F_3(x,y,z)-F_3(a,b,c) & F_1(x,y,z)-F_1(a,b,c) & F_2(x,y,z)-F_2(a,b,c) \end{vmatrix}$$

et l'on doit avoir $\mathfrak{D}_1 \neq 0$ pour toutes les valeurs de x, y, z, vérifiant (6).

Il y a un cas remarquable à considérer, c'est celui où

$$K_1 = K_2 = K_3 = 0.$$

Dans ce cas, en effet, les relations (5) deviennent des relations linéaires et homogènes et les conditions cherchées ne se traduisent plus, en écrivant que les fonctions F_i, G_i, H_i doivent être choisies d'une façon telle que le déterminant $\mathfrak{D}$, formule (7), soit différent de zéro pour toutes les valeurs de x, y, z vérifiant les équations de l'axe D; mais, au contraire, en écrivant qu'elles doivent être choisies d'une façon telle que ce déterminant $\mathfrak{D}$ soit *identiquement nul* pour toutes les valeurs de x, y, z vérifiant les équations de l'axe D.

Parmi les différentes manières que l'on peut imaginer pour que cette condition soit remplie, il en est une qui est particulièrement remarquable. On sait, en effet, qu'on appelle *déterminant symétrique gauche tout déterminant dont les éléments vérifient la relation* $a_p^q + a_q^p = 0$. Dans un semblable déterminant, tous les éléments de la diagonale principale sont nuls, *et s'il est de degré impair, ce déterminant est identiquement nul* (¹).

Cette propriété des déterminants symétriques gauches simplifie le problème de la détermination des fonctions F_i, G_i, H_i d'une façon notable, car dans ce cas ces fonctions doivent être choisies de manière que les relations

$$(9)\quad \begin{cases} F_1(x,y,z)-F_1(a,b,c)=0 \quad G_2(x,y,z)-G_2(a,b,c)=0 \quad H_3(x,y,z)-H_3(a,b,c)=0 \\ F_2(x,y,z)+G_1(x,y,z)=F_2(a,b,c)+G_1(a,b,c) \\ F_3(x,y,z)+H_1(x,y,z)=F_3(a,b,c)+H_1(a,b,c) \\ G_3(x,y,z)+H_2(x,y,z)=G_3(a,b,c)+H_2(a,b,c) \\ K_1(x,y,z)-K_1(a,b,c)=0 \quad K_2(x,y,z)-K_2(a,b,c)=0 \quad K_3(x,y,z)-K_3(a,b,c)=0 \end{cases}$$

soient vérifiées pour tous les points de l'axe D.

(¹) *Revue de Mathématiques spéciales*, novembre 1890. — P. MANSION, *Éléments de la théorie des Déterminants*.

Ces relations se trouvent en particulier réalisées, si on assujettit les vecteurs $P_j Q_j$ à être respectivement perpendiculaires au plan déterminé par le vecteur MN et les différents points P_j de l'axe. Nous avons vu ([1]), en effet, que cette condition entraînait pour les fonctions F_i, G_i, H_i, K_i, les déterminations suivantes :

$$\begin{array}{lll} F_1 = 0 & G_1 = \rho(a, b, c).\, c & H_1 = -\rho(a, b, c).\, b \\ F_2 = -\varphi(a, b, c).\, c & G_2 = 0 & H_2 = -\rho(a, b, c).\, a \\ F_3 = \rho(a, b, c).\, b & G_3 = -\rho(a, b, c).\, a & H_3 = 0 \\ & K_1 = K_2 = K_3 = 0. & \end{array}$$

$\rho\,(a, b, c)$ étant une fonction arbitraire des coordonnées du point P.

Formons le déterminant $\mathfrak{D}$, nous aurons :

$$\begin{vmatrix} 0 & \rho(a_j,b_j,c_j).c_j - \rho(a,b,c).c & -\rho(a_j,b_j,c_j).b_j + \rho(a,b,c).b \\ -\rho(a_j,b_j,c_j).c_j + \rho(a,b,c).c & 0 & \rho(a_j,b_j,c_j).a_j - \rho(a,b,c).a \\ \rho(a_j,b_j,c_j).b_j - \rho(a,b,c).b & -\rho(a_j,b_j,c_j).a_j + \rho(a,b,c).a & 0 \end{vmatrix}$$

c'est, comme on le voit, un déterminant *symétrique gauche* d'ordre impair. Il est donc identiquement nul.

La projection du vecteur $P_j Q_j$ sur l'axe D déterminé par les points P et P_j a donc la même valeur quel que soit le point P_j pris sur cet axe.

Dans le cas où la fonction arbitraire $\rho\,(a_j, b_j, c_j) = 1$, nous avons vu ([2]) que le vecteur $P_j Q_j$ portait le nom de *moment du vecteur* MN *par rapport au point* P_j. *Il résulte alors de la proposition précédente que la projection du vecteur moment d'un vecteur donné par rapport à un point donné sur un axe quelconque passant par ce point, est indépendante de la position du point choisi sur cet axe.* Ce vecteur projection jouit donc, par rapport à un axe, d'une propriété qui est indépendante de cet axe. On peut donc la prendre à titre de *définition* et appeler *moment d'un vecteur par rapport à un axe, la projection sur cet axe du moment de ce vecteur par rapport à un point quelconque pris sur cet axe.*

Mais il faut bien remarquer que cette *définition* a une origine logique, et qu'elle n'est que la traduction d'une des propriétés que confère aux grandeurs géométriques qu'on appelle *vecteurs*, la loi de correspondance exprimée par les relations (1).

([1]) *Théorème sur les vecteurs*, p. 5.
([2]) *Théorème sur les vecteurs*, p. 6.

Sur la tonométrie de quelques tartrates. Cas de l'émétique;

Par M. A. RICHARD.

Dans une précédente communication, j'ai indiqué comment se comportaient, au point de vue tonométrique, les solutions aqueuses d'acide tartrique, et j'ai fait remarquer que la diminution moléculaire de tension relative à ce corps était, en solution étendue, très sensiblement la moitié du nombre théorique.

Je me suis depuis lors préoccupé de voir si les tartrates se comportaient de la même façon que l'acide d'où ils dérivent. J'ai, dans ce but, étudié successivement : le tartrate neutre de potassium, le tartrate double de potassium et de sodium (sel de seignette), le tartrate double de sodium et d'ammonium, et enfin l'émétique ordinaire et le tartrate borico-potassique (crème de tartre soluble).

Je dirai de suite que les trois premiers corps étudiés: tartrate neutre de potassium, tartrate de potassium et de sodium, tartrate de sodium et d'ammonium, m'ont donné des résultats absolument d'accord avec les prévisions théoriques. Raoult a, en effet, énoncé la proposition suivante : « Le coefficient de diminution moléculaire de tension est voisin de 0,39 pour les sels alcalins neutres, à acides bibasiques. » Or les nombres que j'ai obtenus pour les trois sels précédents, sont très voisins de ce nombre moyen.

Le tartrate neutre de potassium en solution comprenant moins de 1 dixième de molécule par 100 grammes d'eau, donne des nombres oscillant autour de 0,40, et ce coefficient croît d'une façon régulière si la concentration augmente.

Avec le sel de seignette j'ai obtenu, dans les mêmes conditions de concentration, des nombres absolument concordants :

0,394	avec une solution contenant	10 gr. 947	de sel pour 100 gr. d'eau.
0,403	—	12 gr. 113	—
0,429	—	25 gr. 952	—

Enfin, avec le tartrate double de sodium et d'ammonium, j'ai observé des coefficients de diminution moléculaire égaux à 0,400 et 0,412, nombres entièrement d'accord avec la théorie.

Mais il n'en est plus ainsi avec les deux autres corps étudiés : l'émétique ordinaire et le tartrate borico-potassique.

Tous les nombres trouvés dans le cas de l'émétique oscillent autour de la valeur 0,18, qui convient aux substances organiques qui ne sont pas des électrolytes. Dans trois expériences différentes j'ai en effet trouvé les nombres suivants : 0,183, — 0,185, — 0,186.

L'interprétation de ces résultats est fort difficile, surtout en présence des différentes formules de constitution qui ont été proposées pour représenter l'émétique.

Remarquons, en effet, que, suivant les auteurs, la constitution de l'émétique pourrait être donnée par l'une des quatre formules suivantes :

(1) CO.OK-CHOH-CHOH-CO.O (SbO)

(2) COOK-CHO.SbO-CHOH-COOH... (Jungfleisch)

(3) $C^4H^4O^6 = Sb(OK)$.............. (Clarke et Stallo)

(4) COOK-CHOH-CH.O-CO.O....... (Bougault)

```
                \ /
                 Sb
                 |
                 OH
```

Les deux premières de ces hypothèses, où l'émétique est considéré soit comme un tartrate double de potassium et d'antimonyle, soit comme un tartrate acide de potassium où l'une des fonctions alcooliques serait éthérifiée, conduiraient à un abaissement théorique moléculaire double de celui que fournit l'expérience.

En revanche, la formule de MM. Clarke et Stallo s'accorderait davantage avec les résultats tonométriques si l'on admettait que l'émétique se dédouble en deux ions bivalents : $C^4H^4O^6$ et Sb(OK). Dans ces conditions, en effet, la diminution moléculaire serait la somme des deux nombres correspondant à ces deux ions bivalents, c'est-à-dire $0{,}09 + 0{,}08 = 0{,}17$, nombre voisin de celui fourni par l'expérience.

Enfin la formule que M. Bougault vient de proposer tout récemment se rapproche de celle de MM. Clarke et Stallo et tient en quelque sorte le milieu entre cette dernière et celle de M. Jungfleisch. Elle ne permet pas toutefois, comme la précédente, d'interpréter aussi facilement les résultats fournis par la tonométrie.

Quoi qu'il en soit, si les expériences tonométriques ne donnent pas la possibilité de résoudre le problème de la constitution de l'émétique, elles semblent nous autoriser à éliminer les deux premières hypothèses, d'accord en cela avec les récentes expériences de M. Bougault.

J'ajouterai que l'étude électrolytique de l'émétique que je poursuis en ce moment, semble devoir me conduire à la même conclusion.

Enfin, en ce qui concerne le tartrate borico-potassique, je dirai simplement que l'on obtient des résultats variables avec les échantillons, mettant ainsi en évidence, ce qui est généralement admis, que ce corps est mal défini comme composé chimique. Le composé boricotartrique préparé par la méthode de M. Baudran m'a donné des nombres très différents des précédents, mais son étude n'étant pas terminée, je ne puis en tirer actuellement aucune conclusion.

Sur les alliages de Manganèse et de Vanadium ;

Par M. G. ARRIVAUT.

J'ai préparé une série d'alliages de ces métaux en faisant agir l'aluminium en poudre sur le mélange des oxydes en proportions convenables : oxyde salin de manganèse et oxyde de vanadium, provenant du vanadate d'ammoniaque calciné et réduit dans l'hydrogène.

Voici les proportions employées :

	Nº I	Nº II	Nº III
Oxyde de manganèse. . . .	300gr	300	300
Oxyde de vanadium. . . .	10	20	30
Aluminium.	80	85	90

	Nº IV	Nº V	Nº VI
Oxyde de manganèse. . . .	300gr	300	300
Oxyde de vanadium. . . .	50	70	150
Aluminium.	90	95	130

La réaction marche généralement très bien et les alliages formés sont bien fondus et exempts de scorie.

Ils offrent la composition suivante :

	I	II	III	IV	V	VI
Mn . . .	94,50	88,63	87,16	81,00	70,50	54,34
Va . . .	5,26	10,51	11,64	18,50	29,25	45,29
	99,78	99,14	98,80	99,50	99,75	99,63

Propriétés. — Les alliages de vanadium et de manganèse se présentent sous la forme de culots homogènes et sans soufflure, ils sont cassants et leur section est brillante et grenue. Ils ne sont pas magnétiques.

Ils résistent assez bien à l'action de l'air, et ce n'est qu'à la longue que l'on peut s'apercevoir d'un commencement d'oxydation, ils brunissent alors par plaques par suite de la formation d'oxyde de manganèse.

Les acides usuels tels que l'acide sulfurique, l'acide azotique, l'acide fluorhydrique, l'acide chlorhydrique les attaquent d'autant mieux que leur teneur en vanadium est plus faible. L'action est généralement complète.

L'acide acétique agit sur les alliages riches en manganèse et n'a pas d'action sur les autres, les n^{os} I, II, III, IV, V, par exemple, sont attaqués dès la température ordinaire; le n° VI au contraire résiste parfaitement même à chaud.

L'acétate d'ammoniaque en solution alcoolique à 10 0/0 attaque les trois premiers et est sans action sur les autres.

L'emploi de ces deux agents m'a permis de séparer un constituant de formule simple $Mn^{6}Va$.

Alliage $Mn^{6}Va$. — Il a été retiré des alliages II et III titrant respec tivement 10,51 et 11,64 0/0 de vanadium. Il suffit de les attaquer par l'acétate d'ammoniaque en solution alcoolique à 10 p. 100; l'action, vive au début, se ralentit bientôt, puis cesse malgré l'addition de nouvelles doses de réactif. Le résidu repris plusieurs fois par l'acide acétique en solution alcoolique à 5 p. 100 est trituré à chaud dans un mortier, en présence de cet acide, qui dissout les dernières traces de manganèse libre. Lavé à l'alcool et l'éther et séché à l'abri de l'air, il correspond exactement à $Mn^{6}Va$; d'ailleurs la liqueur d'attaque ne contient que des traces de vanadium.

Voici en effet les chiffres trouvés à l'analyse :

	RÉSIDU extrait de l'alliage n° II (1) à 10,51 p. 100 de Va		RÉSIDU extrait de l'alliage n° III à 11,64 p. 100 de Va		CALCULÉ pour $Mn^{6}Va$
	I	II	I	II	
Mn. . .	87,14	86,25	85,65	86,19	86,55
Va. . .	12,52	13,35	13,89	13,50	13,45
	99,66	99,60	99,54	99,69	100,00

(1) Le culot n° I à 5,28 p. 100 de vanadium, traité par l'acétate d'ammoniaque

Propriétés. — Cet alliage défini se présente sous la forme d'une poudre cristalline très brillante, non magnétique et peu altérable à l'air.

L'acide sulfurique, l'acide azotique, l'acide fluorhydrique le dissolvent complètement à froid.

L'acide acétique à 25 p. 100 n'a pas d'action, ainsi que l'acétate d'ammoniaque en solution alcoolique.

Les carbonates et les azotates alcalins agissent énergiquement, il se forme des vanadates et des manganates.

Analyse. — L'alliage est dissous dans l'acide azotique concentré, l'on évapore à sec, on reprend par l'eau, on ajoute du carbonate de soude en excès, on fait bouillir et on filtre : la liqueur contient du vanadate alcalin et le précipité est constitué par du carbonate de manganèse retenant de petites quantités de vanadium. Après l'avoir calciné, on le reprend dans un creuset d'argent par un peu de potasse pure additionnée de bioxyde de sodium. Après fusion, la masse est reprise par l'eau, le manganate est réduit par l'alcool et la liqueur filtrée jointe à la première.

Ces liqueurs sont acidifiées à l'acide azotique, neutralisées par l'ammoniaque et traitées par une solution de nitrate mercureux qui précipite le vanadium à l'état de vanadate mercureux ; ce vanadate, calciné à l'air, donne l'anhydride vanadique fondu V^2O^5 que l'on pèse.

L'oxyde de manganèse est redissous dans l'acide chlorhydrique et précipité de nouveau par le carbonate de soude.

Conclusion. — Il résulte de ces recherches que les alliages de manganèse de teneur en vanadium inférieure à 13,45 p. 100 sont généralement formés par l'association de manganèse libre et du constituant Mn^6Va que l'on peut séparer de certains alliages par un traitement à l'acétate d'ammoniaque en solution alcoolique étendue.

Je me propose de continuer les recherches sur les alliages contenant davantage de vanadium.

même, très étendu s'enrichit très peu en vanadium et ce métal passe en notable proportion dans la liqueur d'attaque.

Notice sur M. Féraud;

Par M. Ernest ESCLANGON.

La mort nous a ravi récemment un collaborateur précieux, enlevé prématurément à la science et aux siens au moment où l'avenir s'ouvrait large et souriant devant lui.

Féraud était né le 19 novembre 1866 aux Pennes, dans les Bouches-du-Rhône, et avait montré de bonne heure de grandes aptitudes pour l'étude des sciences mathématiques. Successivement élève du collège d'Aix, du lycée de Marseille et enfin de l'École normale, où ses goûts pour l'astronomie se révélèrent, il fut attaché en 1892 à l'Observatoire de Bordeaux, après trois ans passés dans l'enseignement secondaire. Il put dès lors donner une libre carrière à sa vocation pour l'astronomie. A ce travailleur infatigable les résultats ne se firent point attendre. En mars 1897, il soutenait brillamment devant la Faculté des sciences de Paris sa thèse intitulée : *Sur la valeur approchée des coefficients d'ordre élevé dans les développements en série.* L'année suivante, joignant à ses fonctions d'astronome celles de professeur, il entrait à la Faculté des sciences de Bordeaux où son caractère affable et généreux lui rallièrent bientôt toutes les sympathies.

Sa thèse, fort remarquée, fut l'origine de plusieurs travaux importants sur les développements en série de la fonction perturbatrice. C'est là une partie fondamentale de la mécanique céleste qui attirait Féraud et, en dehors des observations astronomiques où il se montra observateur habile et consciencieux, il y consacra presque tous ses efforts, ainsi qu'en témoignent les nombreux mémoires qu'il a publiés sur cette question et dont quelques-uns figurent aux *Procès-verbaux de la Société des Sciences physiques et naturelles de Bordeaux* (1).

Mais ses recherches s'étendirent à d'autres domaines et notamment aux satellites de Jupiter sur lesquels il a laissé d'importants travaux (2).

(1) 1° *Expression des coefficients du développement de* $(1-x)^k \log^p(1-x)$ (13 mai 1897).
2° *Sur le nombre des coefficients distincts du développement de la fonction perturbatrice* (5 mai 1898).

(2) 1° *Sur la recherche d'une intégrale particulière des équations différentielles auxquelles satisfont les excentricités périjoves des satellites de Jupiter. Généralisation de la méthode de M. Tisserand* (*Bulletin astronomique*, mai 1897).
2° *Sur les expressions des latitudes des satellites de Jupiter* (*Procès-verbaux de la Société des Sciences physiques e naturelles de Bordeaux*, 9 décembre 1897).

Les travaux de Féraud se caractérisent par une grande profondeur et une extrême précision; tout y est traité avec une entière rigueur. Il semble que, trompé par une grande modestie et doutant parfois de lui-même, Féraud éprouvât le besoin d'arriver par des démonstrations minutieuses et inattaquables aux résultats que lui révélaient une intuition sûre et une infaillible sagacité.

D'un tempérament énergique, doué d'une remarquable intelligence, Féraud poursuivait avec acharnement le but de ses travaux, au milieu des obstacles et des difficultés qui ne le rebutaient jamais. A quelques jours de sa mort, à demi terrassé déjà par le mal qui le minait, il mettait la dernière main à son mémoire intitulé : *Sur quelques-unes des erreurs qui entachent les mesures faites sur les images photographiques des astres*. Ce travail, d'une grande importance et d'un haut intérêt, lui avait coûté déjà bien des efforts. Il avait dû, pour le mener à bonne fin, reprendre et approfondir toute la théorie des probabilités, sujet particulièrement délicat où l'esprit s'égare aisément en touchant aux limites de la logique mathématique. Mais au lieu de le décourager ces difficultés semblaient le stimuler, et pendant de longs mois, malgré le mal qui le rongeait, il travailla avec une ardeur surhumaine, absorbé par les profondes réflexions que lui suggéraient ses travaux. Et à mesure que la maladie progressait, lui se hâtait davantage, comme si quelque sombre pressentiment lui fît craindre de laisser inachevé un travail auquel il tenait d'autant plus qu'il y avait appliqué toutes les forces de son esprit, toutes les ressources de son intelligence.

La mort devait le surprendre à la tâche et le frapper debout en pleine activité. Le 7 janvier, au retour du lycée, où il faisait des interrogations, il arriva chez lui mourant et, au milieu des siens éplorés, rendit bientôt le dernier soupir. Le lendemain, consternés et brisés par la douleur, nous le conduisions à sa dernière demeure.

La Société des Sciences physiques et naturelles de Bordeaux, consciente de la perte qu'elle vient d'éprouver, tient à cœur de s'associer au deuil cruel qui a frappé si brusquement toute une famille, plongé une veuve dans la douleur et privé de leur père deux jeunes enfants.

Puissent ces enfants que Féraud adorait être pour leur mère une solide et durable consolation!

Notice sur M. Droguet

Ancien Président de la Société des Sciences physiques et naturelles (1892-1893)
1830-1905.

Par M. DURÈGNE
Ingénieur en chef des Postes et Télégraphes.

Le dimanche 1er octobre 1905 s'éteignait après une longue maladie M. Droguet, ancien ingénieur des Télégraphes, ancien Président de la Société des Sciences physiques et naturelles, et, conformément à ses traditions, la Société a tenu à honorer la mémoire de son regretté collègue par l'insertion dans ses publications d'une notice biographique.

Placé pendant sept ans sous ses ordres et représentant seul actuellement à Bordeaux le corps où il a profondément marqué sa trace, j'étais désigné par ces titres pour la mission que j'accomplis aujourd'hui, heureux de payer une bien faible dette de reconnaissance au chef toujours bienveillant sous lequel j'ai fait mes débuts administratifs, heureux de travailler pour la justice et de mettre en lumière un passé trop bien caché jusqu'ici par celui qui pouvait en être fier.

Charles-Guillaume-Marie Droguet naquit à Lamballe (Côtes-du-Nord) le 17 mars 1830.

Admis avec le n° 6 à l'École Polytechnique dans la promotion de 1850, il choisit à la sortie le Service public des Télégraphes.

L'antique organisation des télégraphes aériens était alors en révolution, les essais de télégraphie électrique tentés en 1844 par le polytechnicien Gounelle avaient triomphé de l'opposition du pouvoir législatif, et la France se recouvrait en sept ans d'un réseau de fils dépassant 2,000 kilomètres.

L'Administration, pour faire face à une situation aussi spéciale, réclamant chez ses collaborateurs une profonde culture scientifique, avait fait appel à l'École Polytechnique.

Les promotions successives lui fournirent un appoint de plus en plus important, à telles enseignes que lorsque, en 1852, les Chambres votèrent un crédit de 5 millions pour relier à Paris tous les chefs-lieux de département, 60 polytechniciens faisaient déjà partie de ses cadres.

Charles Droguet arrivait à point pour participer à la grande œuvre déjà si bien commencée; il se trouvait à bonne école avec les Bergon, les Ailhaud, les Blavier, et je puis citer dans les promotions plus

voisines les noms, bien connus de tous, de ses camarades Aubry. Trotin, Richard, Lemoyne, Gauthier-Villars, Bardonnaut, Brisson, Leseurre, Berger, Boussac, Blerzy, Magne, Baron, Cael, Amiot, Marqfoy, de la Taille, Berthot, Raymond, et j'en oublie.

Les promotions 1848, 49, 50 et 51 fournirent chacune de dix à quinze élèves et, vu l'urgence, après un appel inséré au *Moniteur* du 25 octobre 1853, les portes de l'Administration furent encore ouvertes à dix élèves des mêmes promotions déjà classés dans les autres services publics.

Il convient d'ajouter toutefois que, dès l'année suivante, par un revirement précurseur de tant d'autres, les conditions du recrutement des fonctionnaires des télégraphes étaient radicalement transformées, et l'École Polytechnique en quelque sorte frappée d'interdit, puis les choses changèrent encore, et souvent...

Rien ne doit donc étonner dans la carrière si bien remplie, mais aussi si vagabonde, de Charles Droguet. Nous le voyons successivement comme directeur de station à Bayonne (12 juin 1854), puis à Narbonne, à Marseille, à Saint-Étienne, à Saint-Malo et enfin, le 27 novembre 1860, dans sa chère Bretagne, à Saint-Brieuc, avec la charge du département des Côtes-du-Nord.

Il exécute alors, entre autres travaux, la ligne de Lorient à Rennes et à Saint-Malo et achève l'établissement du réseau électro-sémaphorique de l'arrondissement maritime de Brest.

Cette période de sa jeunesse administrative avait laissé dans son souvenir les traces les plus profondes, et il se plaisait dans ses moments d'expansion à revivre ses longues chevauchées dans les landes bretonnes à la recherche d'un gîte primitif ou d'un frugal repas ; quels heureux moments que ceux de cette grande liberté dans la solitude sauvage, avec la rude amitié des travailleurs à l'âme simple qu'il groupait autour de lui, comme un équipage en pleine mer !

La Bretagne et la mer, ces deux inséparables, furent la constante passion de Charles Droguet et sa carrière tout entière en est imprégnée.

Chef de transmissions le 1er février 1862, il est bientôt attaché spécialement au Service électro-sémaphorique à Rochefort. Sous-inspecteur le 1er juin 1863, il est nommé le 24 avril 1866 à Toulon, où il exerce les fonctions d'inspecteur du 3me arrondissement maritime.

Mais il faut encore changer de résidence et de service ; nous le voyons inspecteur en Algérie le 16 mai 1868, inspecteur, chef de ser-

vice départemental à Rodez le 19 juin 1869, puis enfin à Saint-Brieuc le 20 avril 1871, nouveau retour au pays natal.

Dans l'intervalle, Charles Droguet avait, comme tous ses camarades, travaillé activement à l'œuvre de la Défense nationale; ce fut la période la plus glorieuse de sa féconde carrière.

En effet, lorsque dans leur marche vers l'Ouest les armées allemandes menacèrent de couper en deux notre territoire, le Gouvernement, connaissant sa compétence toute spéciale sur les questions de télégraphie sous-marine, lui confia la création d'une communication entre le Nord et le Midi par le littoral de la Manche et de l'Océan.

Ce fut lui qui alla négocier en Angleterre l'achat du câble nécessaire, qui en surveilla la fabrication et en opéra enfin l'immersion après avoir au préalable reconnu les points d'atterrissement les plus avantageux, au risque d'être capturé par les croiseurs ennemis, dont l'un, on s'en souvient, eut l'audace d'entrer en Gironde.

Ce câble vint aboutir à la pointe de Grave, non loin de l'embarcadère du bateau de Royan. Mais, dans l'intervalle, les événements avaient suivi leur marche irrésistible et toute cette ingéniosité, cette endurance, cette science avaient été dépensées en pure perte, l'opération de pose s'achevait, par une sorte de fatalité, au moment même de l'armistice.

Néanmoins, si l'œuvre n'avait pas répondu à son but, celui qui l'avait accomplie n'en avait pas moins de mérites exceptionnels, qui furent heureusement reconnus et le rapport officiel qui figure à son dossier se termine ainsi :

« M. Droguet a déployé dans l'accomplissement de cette délicate et difficile mission de guerre une intelligence, une activité et un dévouement dignes des plus grands éloges et qui me paraissent de nature à lui créer des titres à la croix de Chevalier de la Légion d'Honneur.

» Déjà ce fonctionnaire qui compte plus de 14 années d'activité avait rendu des services distingués à l'Administration ; c'est ainsi que pendant plus de deux années il a présidé à l'établissement d'un certain nombre de lignes sémaphoriques et qu'il a pris part à la réparation du câble de Bizerte à Marseille.

» Je serais heureux, Monsieur le Ministre, que vous voulussiez bien le juger digne de la récompense pour laquelle j'ai l'honneur de vous le proposer (1). »

(1) Cette citation ainsi que la majeure partie des renseignements administratifs de la présente notice sont dus aux obligeantes recherches de M. Baboulet, ingénieur des télégraphes.

Ce rapport était daté du 7 février 1871 ; M. Droguet fut décoré le lendemain 8.

Nommé inspecteur de 3e classe à Bordeaux le 1er janvier 1877, la fusion des services des Postes et des Télégraphes amène un nouveau bouleversement dans sa carrière et le voilà envoyé le 22 avril 1878 à Quimper, heureusement en Bretagne pour la troisième fois, comme Directeur des Postes et des Télégraphes, titre qu'il échange volontiers, le 8 janvier suivant, contre celui d'Inspecteur-Ingénieur des Télégraphes en résidence à Brest, pour représenter, dans le Finistère et le Morbihan, le nouveau service technique constitué pour la plus grande partie à l'aide de l'ancien personnel télégraphique.

La Bretagne et la mer reprennent donc notre éminent ingénieur et, au moment de quitter son poste pour recevoir l'avancement légitime qui lui est dû, on peut lire parmi les pièces de son dossier :

« M. Droguet s'occupe d'organiser la campagne de réparation des câbles sous-marins de l'Océan et de la Manche, qui a cette année une importance exceptionnelle, car elle comprend le rétablissement des communications d'Ouessant et de l'île d'Yeu. La Marine a donné l'ordre d'armer l'*Ampère* pour le 1er avril et la durée de la campagne sera de deux mois environ. La Direction technique ne dispose pour le moment d'aucun ingénieur en état de remplacer M. Droguet dans la direction de cette opération. Je prie, conséquemment, M. le Chef du Personnel de vouloir bien prendre des mesures pour que la nomination de ce fonctionnaire comme Directeur-Ingénieur à Toulouse ne l'empêche pas d'accomplir la mission dont il a été chargé. » (19 mars 1881.)

Directeur-Ingénieur à Toulouse le 16 mars 1881, il passe en la même qualité, le 1er mars 1883, à Bordeaux, où il fixera désormais son séjour.

Chargé de la Direction du Service Technique pour la région correspondant au 18e Corps d'armée, M. Droguet eut entre autres travaux importants à diriger ou à contrôler celui de l'établissement de la ligne télégraphique souterraine Bordeaux-Paris ; ce fut pour moi le premier moment de nos rapports administratifs et de relations personnelles dont je garderai fidèlement le souvenir.

En 1886, nouvelle transformation dans l'organisation du Service : les directions régionales sont supprimées et le Directeur-Ingénieur est nommé, le 1er mai 1886, Directeur Départemental des Postes et des Télégraphes de la Gironde.

Pendant quatre ans encore, M. Droguet exerça ces fonctions nouvelles, auxquelles ne l'avaient préparé que sa puissante facilité d'assimilation et son expérience de la vie administrative; bien que son cœur fût resté télégraphiste, il dirigea la partie postale de son Service avec la même conscience et le même zèle que la partie électrique, envisageant avec la sérénité du devoir rempli l'échéance inévitable de la retraite.

La liberté lui fut enfin rendue, sans titres honorifiques ni rubans supplémentaires, le 1er juin 1890.

Ce sage, ce silencieux avait fait à l'avance ses plans pour sa nouvelle existence; un petit hôtel avec un vaste jardin bien enclos, jalousement garanti par une grille contre les importuns, l'abrita désormais, et sa vie s'écoula paisible entre ses vieux camarades, plus ou moins retraités comme lui, et les innombrables variétés de fleurs qu'il cultivait avec la passion d'un collectionneur.

La Commission météorologique de la Gironde, la Société des Sciences physiques et naturelles dont il accepta, sans la briguer bien sûr, la Présidence le 24 novembre 1892, d'autres groupements scientifiques encore, le virent toujours d'une humeur sereine, ayant gardé de sa vie administrative si agitée, et si souvent ballottée par les transformations, une certaine dose de scepticisme, je dirais même d'une amicale misanthropie se traduisant par les aperçus originaux de sa conversation brève et toujours discrète, comme sa personne.

Il disparaissait quelquefois, et de quelques mois on ne le rencontrait plus à l'heure habituelle sur le trottoir de « l'Intendance »: c'est qu'il était là-bas au pays du Granit et de la Verte mer, toujours fidèle, et aussi toujours droit, sans que blanchît sa chevelure, aussi drue qu'au temps des sémaphores.

Soudain, il a vu venir la fin; nous étions profondément affectés du changement graduel, mais implacable, qui se dessinait; c'était, hélas! la première et la dernière attaque que subissait ce corps si robustement charpenté, et, tel le vieux chêne breton si souvent battu par la tempête du large, il accomplit en une fois sa destinée.

ERRATA

Page 50, après les mots *sûrement la limite de la saturation,* supprimer *nous sommes de ces derniers.*

TABLE DES MATIÈRES DES PROCÈS-VERBAUX

ANNÉE 1905-1906

Pages

Bordeaux. — Imp. G. Gounouilhou, rue Guiraude. 9-11.

PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

DE LA SOCIÉTÉ

DES SCIENCES

PHYSIQUES ET NATURELLES

DE BORDEAUX

Année 1906-1907

PARIS

GAUTHIER-VILLARS, IMPRIMEUR-LIBRAIRE

DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE, DU BUREAU DES LONGITUDES

Quai des Augustins, 55

A BORDEAUX

CHEZ FERET & FILS, LIBRAIRES

15, cours de l'Intendance, 15

1907

PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

DE LA SOCIÉTÉ DES

SCIENCES PHYSIQUES ET NATURELLES

DE BORDEAUX

PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

DE LA SOCIÉTÉ DES

SCIENCES PHYSIQUES ET NATURELLES

DE BORDEAUX

PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

DE LA SOCIÉTÉ

DES SCIENCES

PHYSIQUES ET NATURELLES

DE BORDEAUX

Année 1906-1907

PARIS

GAUTHIER-VILLARS, IMPRIMEUR-LIBRAIRE

DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE, DU BUREAU DES LONGITUDES

Quai des Augustins, 55

A BORDEAUX

CHEZ FERET & FILS, LIBRAIRES

15, cours de l'Intendance, 15

1907

LISTE

DES

PRÉSIDENTS ET VICE-PRÉSIDENTS DE LA SOCIÉTÉ

DE 1853 A 1907

ANNÉE	PRÉSIDENT	VICE-PRÉSIDENT
1853-1854	BAZIN	DELBOS
1854-1855	BAZIN	»
1855-1856	BAZIN	»
1856-1857	ORÉ	»
1857-1858	BAUDRIMONT	»
1858-1859	BAZIN	»
1859-1860	BAUDRIMONT	»
1860-1861	ABRIA	»
1861-1862	LESPIAULT	ORÉ
1862-1863	BAUDRIMONT	ROYER
1863-1864	ORÉ	AZAM
1864-1865	AZAM	ROYER
1865-1866	ROYER	H. GINTRAC
1866-1867	H. GINTRAC	O. DE LACOLONGE
1867-1868	O. DE LACOLONGE	GLOTIN
1868-1869	GLOTIN	JEANNEL
1869-1870	LINDER	DELFORTERIE
1870-1871	LINDER	DELFORTERIE
1871-1872	DELFORTERIE	ABRIA
1872-1873	ABRIA	RATHEAU
1873-1874	BAUDRIMONT	SERRÉ-GUINO
1874-1875	SERRÉ-GUINO	BAYSSELLANCE
1875-1876	BAYSSELLANCE	LOQUIN

ANNÉE	PRÉSIDENT	VICE-PRÉSIDENT
1876-1877	LOQUIN	HAUTREUX
1877-1878	HAUTREUX	E. BOUTAN
1878-1879	E. BOUTAN	MICÉ
1879-1880	DUPUY	MILLARDET
1880-1881	MILLARDET	DE LAGRANDVAL
1881-1882	DE LAGRANDVAL	G. RAYET
1882-1883	G. RAYET	FOURNET
1883-1884	G. RAYET	FOURNET
1884-1885	G. RAYET	FOURNET
1885-1886	G. RAYET	BOUCHARD
1886-1887	G. RAYET	BOUCHARD
1887-1888	G. RAYET	AZAM
1888-1889	G. RAYET	TANNERY
1889-1890	TANNERY	GAYON
1890-1891	AZAM	GAYON
1891-1892	DUPUY	GAYON
1892-1893	DROGUET	BLAREZ
1893-1894	BAYSSELLANCE	BLAREZ
1894-1895	BLAREZ	HAUTREUX
1895-1896	DE LAGRANDVAL	HAUTREUX
1896-1897	DURÈGNE	BOULOUCH
1897-1898	BOULOUCH	STROHL
1898-1899	STROHL	RENOUS
1899-1900	RENOUS	SARRAN
1900-1901	SARRAN	BARTHE
1901-1902	BARTHE	CARLES
1902-1903	CARLES	CARMIGNAC-DESCOMBES
1903-1904	CARMIGNAC-DESCOMBES	BARBARIN
1904-1905	BARBARIN	DE NABIAS
1905-1906	DE NABIAS	LOISEAU
1906-1907	LOISEAU	CHADU

LISTE DES MEMBRES DE LA SOCIÉTÉ

Pendant l'année 1906-1907.

COMPOSITION DU BUREAU POUR L'ANNÉE 1906-1907.

MM. LOISEAU, ✳, *Président.*
CHADU, ✳, *Vice-Président.*
VÈZES, *Secrétaire général.*
RICHARD, HUGOT, *Secrétaires adjoints.*
PRÉVOST, *Archiviste.*
DE SAINT-MARTIN, *Archiviste adjoint.*
CHEVALLIER, *Trésorier.*
BARBARIN, BARTHE, ✳, BAYSSELLANCE, O. ✳, BLAREZ, BOULOUCH, CARLES, FIGUIER, ✳, DE LAGRANDVAL, ✳, DE NABIAS, ✳, PÉREZ, ✳, RENOUS, SARRAN, *Membres du Conseil.*

MEMBRES TITULAIRES (1).

MM. ARRIVAUT, préparateur à la Faculté des Sciences.
AULNAY (D'), propriétaire à Mérignac.
BARBARIN, professeur au Lycée.
BARCKHAUSEN, O. ✳, professeur à la Faculté de Droit.
BARTHE, ✳, professeur à la Faculté de Médecine.
BAUDEUF (Mme), professeur au Lycée de jeunes filles.
BAYSSELLANCE, O. ✳, ingénieur des Constructions navales en retraite, ancien maire de Bordeaux.
BERGONIÉ, ✳, professeur à la Faculté de Médecine.
BLAREZ, professeur à la Faculté de Médecine.
BOULLAY, professeur au Lycée.
BOULOUCH, professeur au Lycée.
BOYER, préparateur à la Faculté des Sciences.

(1) Les membres dont le nom est précédé d'un astérisque sont membres à vie.

MM. CARLES, agrégé à la Faculté de Médecine.
CARMIGNAC-DESCOMBES, ✻, ingénieur, percepteur à Bordeaux.
CAUBET, professeur à la Faculté des Sciences.
CAVALIÉ, professeur agrégé à la Faculté de Médecine.
CHADU, professeur au Lycée.
CHAINE, professeur à la Faculté des Sciences.
*CHAPON, directeur des imprimeries de *La Gironde*.
CHATEAU, licencié ès sciences, pharmacien-major.
CHENEVIER, chimiste en chef au chemin de fer du Midi.
CHEVALLIER, docteur ès sciences, préparateur à la Faculté des Sciences.
CHIPART, ingénieur des Mines.
COLOT, licencié ès sciences, professeur de Mathématiques.
COUSIN, professeur à la Faculté des Sciences.
DEBRUN, chimiste en chef des Douanes à Nice.
DELVAL, ingénieur des Manufactures de l'État.
DENIGÈS, ✻, professeur à la Faculté de Médecine.
DESBROUSSES, ingénieur des Manufactures de l'État.
DEVAUX, professeur à la Faculté des Sciences.
DOUBLET, astronome à l'Observatoire.
DUBAQUIÉ (l'abbé), licencié ès sciences.
DUBOURG, professeur à la Faculté des Sciences.
DUCELLIEZ, préparateur à la Faculté des Sciences.
DUFFOUR, professeur au Lycée.
DUHEM, correspondant de l'Institut, professeur à la Faculté des Sciences.
DUPOUY, professeur à la Faculté de Médecine.
DURÈGNE, ingénieur des Télégraphes.
ELLIE, ingénieur civil.
ESCLANGON, professeur à la Faculté des Sciences.
FALLOT, professeur à la Faculté des Sciences.
FIGUIER, ✻, professeur honoraire à la Faculté de Médecine.
GADEN, négociant.
GARD, chef des travaux à la Faculté des Sciences.
GAULNE (DE), propriétaire.
*GAYON, O. ✻, correspondant de l'Institut, doyen de la Faculté des Sciences, chimiste en chef à la Douane.
GOGUEL, professeur à la Faculté des Sciences.
GOSSART, professeur à la Faculté des Sciences.
GOUTTES, inspecteur divisionnaire du travail à Bordeaux.
HAUTREUX, ✻, lieutenant de vaisseau, directeur des mouvements du port en retraite.
HOCHART, propriétaire.
HUGOT, docteur ès sciences, chef de travaux à la Faculté des Sciences.
ISSALY (l'abbé), licencié ès sciences mathématiques.
JOLYET, ✻, professeur à la Faculté de Médecine.
JOUET, propriétaire.
JOUGUET, professeur à l'École des Mines de Saint-Étienne.
KOWALSKI, professeur de Mathématiques.
KOWALSKI (Jh), docteur ès sciences.
LABATUT, préparateur à la Faculté des Sciences.
LABORDE, docteur ès sciences, sous-directeur de la Station agronomique.
LAGACHE, ingénieur des Arts et Manufactures.

MM. LAGRANDVAL (DE), ✻, professeur honoraire de Mathématiques spéciales au Lycée.
LAMY, architecte.
LANDE, O. ✻, ancien maire de Bordeaux, professeur à la Faculté de Médecine.
LASSERRE, chimiste des Douanes.
LENOBLE, maître de conférences à la Faculté des Sciences de Lille.
LOISEAU, ✻, ingénieur en chef des Poudres et Salpêtres.
LOISELEUR, professeur au Lycée.
MANVILLE, docteur ès sciences, préparateur à la Faculté des Sciences.
MARCHIS, professeur à la Faculté des Sciences.
*MICÉ, O. ✻, recteur honoraire.
MORISOT, préparateur à la Faculté des Sciences.
MOULINE, professeur de Sciences.
NABIAS (DE), ✻, doyen de la Faculté de Médecine.
PADÉ, doyen de la Faculté des Sciences.
PALMADE, professeur au Lycée de Montpellier.
PÉLABON, professeur à la Faculté des Sciences de Lille.
PÉREZ (J.), ✻, professeur honoraire à la Faculté des Sciences.
PÉREZ (CH.), professeur à la Faculté des Sciences.
PICART, professeur à la Faculté des Sciences, directeur de l'Observatoire.
PIETTRE, professeur au Lycée d'Oran.
PITARD, professeur à l'École de Médecine de Tours.
PRÉVOST, ingénieur civil des Mines.
RENOUS, ingénieur civil.
RICHARD, docteur ès sciences, chef des travaux chimiques à la Faculté des Sciences.
ROCH, chimiste.
ROCHOUX, industriel.
ROZIER, professeur de Mathématiques.
SAINT-MARTIN (DE), propriétaire.
SANSON, professeur au Lycée.
*SARRAN, professeur au Lycée.
SAUVAGEAU, professeur à la Faculté des Sciences.
SERRES, professeur au Lycée.
SOULARD, industriel.
VALLANDÉ (DE), docteur-médecin au Porge (Gironde).
VÈZES, professeur à la Faculté des Sciences.
VIAULT, ✻, professeur à la Faculté de Médecine.
VIGOUROUX, professeur à la Faculté des Sciences.

MEMBRES HONORAIRES

MM. BERTIN, membre de l'Institut, directeur du Génie maritime.
DARBOUX (G.), C. ✻, membre de l'Institut, doyen honoraire de la Faculté des Sciences de Paris.
LINDER, O. ✻, inspecteur général des Mines, à Paris.
PIONCHON, ✻, professeur à la Faculté des Sciences de Dijon.
ROUX, ✻, directeur de l'Institut Pasteur, à Paris.
VOLTERRA, membre de l'Université royale de Rome.

MEMBRES CORRESPONDANTS

MM. ANDREEFF, professeur à l'Université de Kharkof.
ARDISSONE, professeur de Botanique à l'École Royale d'Angleterre de Milan.
ARIÈS, capitaine du Génie.
CERTZU (Max.), professeur au Gymnase de Thorn.
CHAVASTELON, professeur à la Faculté des Sciences de Clermont.
DILLNER (G.), professeur à l'Université d'Upsal.
ÉLIE, professeur au collège d'Abbeville.
ERNST (A.), professeur d'Histoire naturelle à l'Université de Caracas.
GAUTHIER-VILLARS, ✻, libraire-éditeur, à Paris.
GOMES TEIXEIRA (F.), professeur de l'Université de Coïmbre.
GUIMARAÈS, membre de l'Académie de Lisbonne.
GÜNTHER (Dr. Sig.), professeur au Gymnase d'Ansbach.
HADAMARD, professeur à la Sorbonne.
HAYDEN, géologue du Gouvernement des États-Unis.
LAISANT, ✻, ancien officier du Génie.
MUELLER (baron Ferd. von), membre de la Société Royale de Londres directeur du Jardin Botanique de Melbourne (Australie).
PICART, professeur de Botanique en retraite, à Marmande (Lot-et-Garonne).
ROIG Y TORRES (D. Rafael), naturaliste à Barcelone, directeur de la *Crónica Cientifica*.
WEYR (Éd.), professeur à l'Université de Prague.
ZAWODNY (Dr), à Vienne.

PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

DE LA SOCIÉTÉ

DES SCIENCES PHYSIQUES ET NATURELLES

DE BORDEAUX

Séance du 26 octobre 1906.

PRÉSIDENCE DE M. DE NABIAS

Le scrutin pour le renouvellement du Bureau de la Société pour l'année 1906-1907 donne les résultats suivants :

Président	M. LOISEAU.
Vice-Président	M. CHADU.
Secrétaire général	M. VÈZES.
Archiviste	M. PRÉVOST.
Archiviste adjoint	M. DE SAINT-MARTIN.
Trésorier	M. CHEVALLIER.
Secrétaires adjoints	MM. HUGOT et RICHARD.

Le scrutin pour l'élection des membres du Conseil renouvelables en 1906 fournit les résultats suivants :

Sont élus : MM. Carles, Figuier, Pérez, Renous.

En conséquence, le Conseil, pour l'année 1906-1907, est composé comme suit :

Conseil d'administration (1906-1907) :

1re SÉRIE Renouvelable en 1907	2me SÉRIE Renouvelable en 1908	3me SÉRIE Renouvelable en 1909
MM. BAYSSELLANCE.	MM. BARBARIN.	MM. CARLES.
BLAREZ.	BARTHE.	FIGUIER.
BOULOUCH.	DE NABIAS.	PÉREZ.
DE LAGRANDVAL.	SARRAN.	RENOUS.

Sont ensuite élus membres de la Commission des finances et d'impression : MM. Bayssellance, Boulouch, Carles, de Lagrandval, Pérez.

M. de Nabias, avant de procéder à l'installation du nouveau bureau, félicite les membres élus et tout particulièrement M. Chadu, récemment nommé chevalier de la Légion d'honneur.

La Société charge M. Barbarin de rédiger une notice sur M. de Tilly, membre honoraire de la Société. Cette notice sera insérée dans le prochain volume des Procès-verbaux.

Sur les risques d'incendie des usines de résine;

Par M. VÈZES.

II

Dans l'étude que nous avons consacrée précédemment (séance du 10 mai 1906) aux risques d'incendie des usines de résine, nous avons principalement eu en vue le cas des usines où la distillation est précédée d'une préparation (fusion préalable) de la térébenthine. Lorsqu'on distille à cru, c'est-à-dire sans cette opération préliminaire, une nouvelle cause d'incendie, heureusement facile à éviter, vient s'adjoindre à celles que nous avons énumérées.

Dans ce cas, en effet, les impuretés solides (griches et grep) que contient la gemme sont introduites avec elle dans l'appareil distillatoire et se retrouvent, après la distillation et la coulée des produits secs, sur les tamis en toile métallique que vient de traverser la colophane. Ces débris solides sont imprégnés de colophane fondue et présentent au contact de l'air une surface relativement considérable; ils sont, au moment où s'achève la filtration de la colophane, à une température d'au moins 140°; enfin, la colophane qui les imprègne les rend très mauvais conducteurs de la chaleur. Or, on sait que l'oxydation que subit la colophane au contact de l'air est d'autant plus rapide que la surface de contact est plus grande et la température plus élevée; à 140°, en particulier, sa vitesse est déjà notable. Elle dégage de la chaleur et, vu la mauvaise conductibilité de la colophane, la chaleur ainsi dégagée ne peut se transmettre aux corps environnants : la réaction est pratiquement adiabatique. Elle ira donc en s'accélérant, et la température, s'élevant de plus en plus, finira par atteindre le point nécessaire pour l'inflammation des vapeurs de colophane. Ainsi

s'explique l'inflammation spontanée, plusieurs fois constatée par les industriels landais pendant les journées chaudes de l'été, des résidus de distillation à cru. Pour l'éviter, il suffit de « noyer » ces résidus, en vidant le tamis, aussitôt la filtration achevée, dans un bassin plein d'eau. Cette simple précaution, qui ne doit jamais être négligée, suffit pour que les usines landaises n'aient plus à craindre d'incendie provoqué par la combustion spontanée de ces résidus.

Sur le mécanisme d'action des anesthésiques généraux;

Par le Dr DE NABIAS.

Le mécanisme d'action des anesthésiques généraux doit être cherché dans les phénomènes intimes qui se passent dans l'intérieur des cellules vivantes soumises à leur atteinte.

Malgré les essais de Cl. Bernard (1) et de Binz (2) dirigés dans ce sens, ces phénomènes sont encore à peu près inconnus.

Raphaël Dubois (3) a émis l'ingénieuse idée que l'anesthésie, phénomène général dans toute cellule vivante, était due à une élimination d'eau causée par l'action de l'agent anesthésique. Tout anesthésique général, d'après ce savant, exerce une action déshydratante sur les cellules, augmente la tension de dissociation de l'eau dans les tissus et par conséquent modifie par une sorte de soustraction d'eau la nature chimique des éléments anatomiques. « Si l'on met en vases clos des plantes grasses, des échévérias, par exemple, en contact avec des vapeurs d'éther, elles laissent, au bout d'un certain temps, transsuder au travers de l'épiderme de grosses gouttes d'eau...... »

Ce qui rend cette hypothèse assez vraisemblable, dit Charles Richet (4), c'est l'analogie de la déshydratation expérimentale, au point de vue des effets produits, avec l'anesthésie. En plaçant des graines, ou

(1) Cl. Bernard, *Leçons sur les anesthésiques*. Paris, Baillière, 1875.

(2) Binz, Zur Wirkungsweite schlafmachender Stoffe (*Arch. f. exp. Pathol.*, 1876).

(3) Raphaël Dubois, Mécanisme de l'action des anesthésiques (*Rev. génér. des Sciences pures et appliquées*, 1891). — Id. *Anesthésie physiologique et ses applications*. Paris, 1894. — Id. *Leçons de physiologie générale et comparée*. Paris, 1898.

(4) Ch. Richet, Article *Anesthésie* du *Dict. de physiologie*.

des microbes, ou des rotifères dans de l'air sec, on les dessèche et on paralyse leur activité, mais l'activité revient quand on leur rend l'eau qu'on avait enlevée.

Cette action déshydratante des anesthésiques généraux (chloroforme, éther, etc.), sur le protoplasma vivant est réelle et doit être admise sans conteste. C'est ainsi même qu'on a pu mettre en évidence des ferments endocellulaires dans lés liquides transsudés des cellules sous l'influence du chloroforme (1). La question mise en doute est celle de savoir si la dissociation de l'eau et des tissus se produit au cours de l'anesthésie ou lorsque la destruction cellulaire est déjà un fait accompli.

C'est à ce point de vue que la théorie de Raphaël Dubois pour l'explication de l'anesthésie a été violemment combattue il y a encore peu de temps par Overton (2). D'après cet auteur, l'excrétion considérable d'eau observée par Dubois n'a rien à faire avec la narcose; elle est le résultat d'une lésion, d'une destruction du protoplasme. Des expériences faites par Overton lui-même sur le muscle, il semble bien résulter que, quand un muscle est anesthésié et non tué, la quantité d'eau qui en sort est extrêmement petite et beaucoup moindre que celle qu'on peut obtenir en changeant, par l'injection de substances cristalloïdes, par exemple, ses conditions osmotiques. La perte d'eau n'est donc pas, pour Overton, le fait essentiel, déterminant, de l'anesthésie. La théorie de Dubois doit être rejetée.

Dastre a écrit de son côté : « La seule chose que nous sachions, c'est que le chloroforme, l'éther et l'anesthésique, d'une façon générale, agissent sur la matière protoplasmique, dans laquelle sont taillées, sous des figures diverses, toutes les parties organiques : par là nous comprenons l'universalité d'une action qui ne s'arrête pas à la limite des règnes et qui ne respecte pas les barrières fragiles que nos prédécesseurs avaient dressées entre la vie animale et la vie végétative. L'anesthésique agit sur cette substance commune en la désorganisant mécaniquement, physiquement ou chimiquement, et suspend ainsi temporairement ou définitivement les différents modes d'activité. Et maintenant arrêtons-nous : il n'y a plus d'explication au delà... (3) »

(1) A. Dastre, Dialyse chloroformique (*Soc. biol.*, 1900).
(2) Overton, *Studien über die Narkose*, 1901.
(3) A. Dastre, *Les anesthésiques*, p. 32.



Sans doute, l'absolu est impossible à atteindre. Mais y a-t-il lieu pour cela de cesser de produire des observations nouvelles?

Si la théorie de Dubois n'explique pas le mécanisme de l'anesthésie, elle peut indiquer le sens des phénomènes qui tendent à se produire. Pour notre part, nous avons eu la curiosité de voir les phénomènes qui se passent à l'intérieur des cellules sous l'influence immédiate des anesthésiques, jugeant qu'il n'était pas sans intérêt de savoir comment se comporte le protoplasma, même frappé de mort. Quelque incomplètes qu'elles soient, nous donnons ici le résultat de nos observations, avec l'espoir qu'elles solliciteront des recherches nouvelles. Peut-être sera-t-il possible, en répétant les essais, de graduer l'action des agents anesthésiques à des états cellulaires ressortissant à des modifications physiologiques moins intenses que celles obtenues jusqu'ici, et correspondant alors à la perte unique de la sensibilité, à l'anesthésie simple, impliquant le retour intégral à l'état normal.

Il importe, pour de telles expériences, que les sujets d'études soient relativement faciles. Nous avons choisi les cellules des poils staminaux de *Tradescantia*. L'observation en est directe et peut ne comporter aucune manipulation de nature à fausser d'avance les résultats.

Les poils de *Tradescantia* sont constitués par une série de cellules allongées dont les dimensions diminuent à mesure qu'on s'approche de l'extrémité du poil. Dans les cellules terminales, le protoplasma remplit généralement toute la cavité du phytocyste. Dans les cellules médianes et basilaires, il se laisse creuser par des lacunes plus ou moins grandes que remplit le suc cellulaire. Parfois il n'existe qu'une lacune centrale; le protoplasma tapisse alors la paroi cellulaire en formant l'utricule azotée de Hugo Mohl. Quelle que soit sa disposition, le cytoplasme n'abandonne jamais la paroi cellulosique pour se condenser au centre de la cellule.

La *figure 1* représente des cellules de poils de *Tradescantia virginica* après fixation. On voit que le protoplasma non rétracté s'étale dans toute l'étendue de la loge cellulaire.

Tous les fixateurs ne conviennent pas pour obtenir cet aspect. Les poils imbibés d'une matière grasse ne se prêtent pas à l'action des liquides osmiques, qui les colorent en noir, ni des solutions aqueuses, qui ne les pénètrent que difficilement. L'alcool absolu, l'alcool à 90°, l'alcool additionné d'acide acétique tuent le protoplasma sans le rétracter. L'alcool acétique (510 p. 100) paraît particulièrement con-

venir pour donner l'aspect de ce qui existe à l'état normal. De plus, sous son action, la matière colorante violette des poils se colore en rose et vient se fixer sur le noyau, auquel il donne une belle teinte rouge. Cette matière colorante est un véritable indicateur, rougissant avec les acides et verdissant avec les alcalis.

Les poils de *Tradescantia virginica* var. *albiflora* ne présentent pas cette matière colorante et peuvent être avantageusement utilisées pour l'examen direct sans l'emploi de réactifs.

Voyons maintenant ce qui se passe sous l'influence des anesthésiques généraux.

Quant ont fait agir sous le microscope des vapeurs d'éther sur les poils staminaux fraîchement détachés de la fleur épanouie, on voit se produire instantanément le spectacle suivant : le protoplasme, qui semble fixé à l'extrémité postérieure de la cellule, se détache brusquement, abandonne la paroi cellulaire et se contracte sous forme d'un boyau plus ou moins allongé, n'occupant plus qu'une partie de la loge cellulosique. Le phénomène est un peu voilé par la matière colorante violette, qui obscurcit les cellules dans le *Tradescantia virginica*. Appliqué directement, l'éther dissout la matière colorante, éclaircit les cellules et rend alors le phénomène d'une netteté remarquable.

La *figure* 2 représente deux cellules contiguës influencées par les vapeurs d'éther. Le protoplasma est rétracté au centre de la loge cellulosique sous forme d'un boyau irrégulièrement contourné dans lequel le noyau apparaît condensé en un corps sphérique très régulier. Dans cette figure, la transsudation liquide du protoplasme est peu évidente.

Il n'en est pas de même dans la *figure 3*. Celle-ci représente une cellule influencée encore par les vapeurs d'éther. La photographie a été prise au moment où le protoplasme est déjà rétracté au centre de la loge cellulosique. Le noyau apparaît dans cette masse irrégulière comme une sphère à contours réguliers. De petites taches blanches indiquent les gouttelettes transsudées à la surface du protoplasme. Celles-ci sont très nombreuses et de dimensions inégales.

En réalité, sous l'influence de l'agent anesthésique, deux phénomènes se produisent presque simultanément dans les cellules staminales des *Tradescantia* :

1° Un phénomène de contractilité du protoplasme relativement rapide;

2° Un phénomène de transsudation sous forme de gouttelettes

du suc cellulaire au moment de la contraction brusque du protoplasma.

Il se peut qu'au début de l'anesthésie il y ait aussi un mouvement de contraction de la cellule plus ou moins important, mouvement de défense en quelque sorte, et même expulsion à ce moment d'une certaine quantité d'eau du protoplasme. Nous n'avons pas été

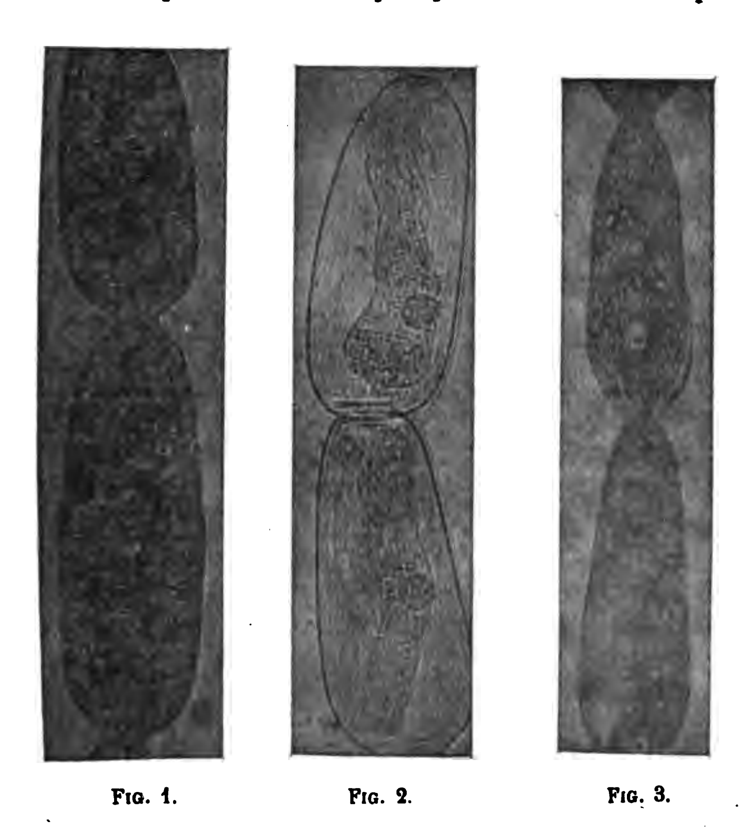


Fig. 1. Fig. 2. Fig. 3.

assez heureux jusqu'à ce jour pour obtenir des mouvements protoplasmiques assez limités ni une déshydratation suffisamment faible pour observer le retour du contenu des cellules anesthésiées à l'état vraiment normal. Nous n'avons donc pas observé, au sens rigoureux des mots, le mécanisme de l'anesthésie, mais la mort cellulaire sous l'influence des agents anesthésiques.

L'apparition de ces phénomènes dans la période anesthésique elle-

même : modification de l'état du protoplasma et déshydratation, n'en paraît pas moins pouvoir être observée à un degré compatible avec le retour de la cellule à la vie normale.

C'est ainsi que Fauré-Frémiet a pu anesthésier lentement, sans le tuer, un infusoire cilié : le *glaucoma pyriformis* (1). Or, cette anesthésie, dit-il, est caractérisée au point de vue physique par une cessation des mouvements et par une réfringence spéciale du protoplasma, ce qui semble bien indiquer une *déshydratation*. Une déshydratation trop vive, trop rapide ou trop prolongée détermine la mort du protoplasme. C'est ce qui est arrivé dans nos expériences. Une déshydratation lente et légère eût été sans doute compatible avec une vie atténuée, vie lente ou anesthésie.

De tels phénomènes relatifs aux modifications protoplasmiques et à la déshydratation sous l'influence des anesthésiques avec, en plus, condensation des éléments solides du noyau, ont été déjà entrevus, quoique moins nettement, dans les cellules nerveuses géantes des gastéropodes (2).

Ils doivent se produire aussi dans les cellules nerveuses humaines lorsque l'anesthésie est mortelle, peut-être même lorsque, sans être mortelle, l'anesthésie se complique d'accidents temporaires plus ou moins graves.

Suivant des circonstances encore indéterminées, la cellule nerveuse se montre plus ou moins sensible à l'égard de l'agent anesthésique. Des réactions de défense caractérisées chez les animaux supérieurs par des vomissements, par exemple, se produiront dans un cas et point dans l'autre.

Il semble, toutefois, que le degré d'hydratation préalable de la cellule nerveuse ne soit pas sans influence sur la genèse de ces réactions, un degré d'hydratation plus élevé rendant le protoplasme moins vulnérable et mieux en état, par conséquent d'éviter l'action nocive d'une dose trop forte de l'agent anesthésique. Il n'est peut-être pas sans intérêt de citer à ce sujet l'observation curieuse de M. Denucé sur

(1) Emmanuel FAURÉ-FRÉMIET, Phénomènes protoplasmiques dus à l'anesthésie chez *Glaucoma pyriformis* (*C. R. de la Soc. de Biol.*, 16 mars 1906).

(2) B. DE NABIAS, Noyau lobé des cellules nerveuses chez les gastéropodes pulmonés aquatiques. Action des anesthésiques généraux (chloroforme). Communication faite au XIIIe Congrès international de Médecine (section d'histologie et d'embryologie). Paris, 2-9 août 1900.

l'absorption d'une certaine quantité d'eau avant la chloroformisation pour éviter les vomissements post-opératoires (1) :

« Une heure et demie avant l'heure de l'opération, on fait boire au sujet un grand verre d'eau fraîche. Cette dose est répétée de demi-heure en demi-heure jusqu'au moment même où va commencer la chloroformisation. C'est donc en tout quatre grands verres d'eau que le sujet absorbe avant son opération, soit 800 grammes environ, et il boit le dernier verre juste avant de s'endormir.

» Les résultats ont dépassé toutes mes espérances, dit M. Denucé; pas un des malades chez lesquels ce procédé a été mis en œuvre n'a eu le moindre vomissement post-opératoire, pas même la moindre nausée après son réveil. Et même pendant l'anesthésie, durant tout le temps de l'opération, pas une seule fois je n'ai eu à observer de vomissements. Jamais l'eau que le malade avait absorbée n'a été rejetée. »

M. Denucé a fait ainsi une vingtaine d'opérations, dont quelques-unes très longues, dans les conditions les plus favorables. C'est là vraisemblablement une série des plus heureuses. Il est à prévoir que beaucoup de malades vomiront encore, malgré l'absorption d'eau. Ce fait clinique n'en paraît pas moins comporter une certaine part de vérité et méritait, à notre avis, d'être rapproché des données scientifiques qui attribuent la mort par les anesthésiques à un phénomène de déshydratation.

Séance du 8 novembre 1906.

PRÉSIDENCE DE M. LOISEAU.

ALLOCUTION DU PRÉSIDENT

Mes chers Collègues,

Je vous remercie de l'honneur que vous m'avez fait en me désignant comme président de la Société des Sciences physiques de notre ville.

Je le dois, sans doute, surtout à votre bienveillance, car je n'ai d'autres titres à cette distinction qu'un amour profond pour la

(1) M. Denucé, Absorption d'une certaine quantité d'eau avant la chloroformisation pour éviter les vomissements post-opératoires. Communication faite à la Société de Médecine et de Chirurgie de Bordeaux, 9 décembre 1904.

Science, puisé autrefois dans la forte éducation intellectuelle donnée par l'Ecole polytechnique, et mon admiration pour ses méthodes, ses progrès et le rôle magnifique qu'elle remplit dans l'organisme social.

Je reconnais que ma tâche m'apparaît aussi facile qu'agréable, grâce à l'esprit d'aimable confraternité et de courtoisie qui règne dans nos réunions, et assuré que je suis du concours précieux de notre secrétaire général, M. Vèzes, et de notre secrétaire adjoint, M. Richard, à qui j'adresse les remercîments de la Société pour le dévouement inlassable qu'ils mettent à son service. En leur demandant une fois de plus de se partager encore le fardeau de ces fonctions, vous avez marqué la haute estime en laquelle vous tenez leur talent et leur compétence.

C'est un devoir du même genre — c'est-à-dire de ceux qu'on est heureux de remplir — dont je m'acquitte en exprimant à mon éminent prédécesseur combien nous avons été heureux de le voir à la tête de notre Société pendant l'année qui vient de s'écouler. Nul de nous n'a oublié avec quelle maîtrise, devant l'assistance éclairée accourue pour l'entendre à l'occasion de notre Cinquantenaire, il a retracé le rôle de la Société des Sciences physiques et naturelles de Bordeaux et la part prise par elle au mouvement scientifique de la seconde moitié du siècle dernier, dans une allocution où le charme et la perfection de la forme s'alliaient si heureusement à la finesse de l'analyse, à l'ingéniosité des rapprochements et à la profondeur des vues.

S'il est un modèle sur qui l'on doive prétendre se régler, c'est assurément M. de Nabias. J'y ferai, quant à moi, mes efforts tout au moins, persuadé, mes chers collègues, d'être aidé de votre concours pour maintenir la Société à la place où vous l'avez portée et, si faire se peut, élargir encore celle-ci et augmenter son action et sa part d'influence dans la vie intellectuelle de la région par des moyens pratiques dont l'étude vous sera proposée.

Séance du 22 novembre 1906.

PRÉSIDENCE DE M. LOISEAU

Sur la proposition de divers membres, le Bureau est invité à s'occuper de la préparation de la Séance publique annuelle de la Société.

Séance du 6 décembre 1906.

PRÉSIDENCE DE M. LOISEAU

Le fluor dans les eaux minérales;

Par M. le Dr P. CARLES.

Lorsque, dans l'*Annuaire des eaux minérales de 1894*, on examine les résultats les plus récents des analyses des eaux minérales françaises, on constate que le fluor figure uniquement comme élément constituant de ces eaux dans les sources de Bourbonne, de Plombières, Orezza, Contrexéville. Encore n'y est-il mentionné qu'à l'état de *traces* et souvent sur la même ligne que l'arsenic ou autres.

A la page 123, il est écrit cependant: « M. de Gouvenain signale dans la source Grande-Grille de Vichy 0,0076 de fluor. Mais cette indication a été contrôlée et ne paraît nullement fondée. »

A la page 112, on trouve en plus : « M. de Gouvenain a signalé dans l'eau de Bourbon-l'Archambault une teneur notable de fluorure de calcium (0gr0027). Mais la vérification du fait a fourni un résultat négatif. »

Enfin, à la page 115, on lit: « D'après M. de Gouvenain, l'eau de Néris renfermerait 0,00614 de fluor. Cette indication donne lieu à la même observation que pour Vichy et Bourbon-l'Archambault. »

Or, il est écrit à la page 76: « La recherche du fluor sur le résidu de l'évaporation est incertaine, à raison de la présence d'une quantité de silice souvent notable. Le fluor a été recherché non dans le résidu brut, mais dans le précipité ammoniacal produit dans la solution chlorhydrique de ce résidu, après élimination de la silice. »

Ces lignes sont à retenir. Elles expliquent probablement la différence des conclusions prises par les deux chimistes précédents. Elles disent également pourquoi l'auteur dont le nom suit a été en désaccord aussi avec lui-même; et pourquoi encore nos nombreux résultats ont été si différents dans leur généralité de ceux de nos prédécesseurs.

Il y a, en effet, deux manières d'éliminer la silice, une par voie acide, l'autre par voie alcaline :

La première, la plus suivie, consiste à arroser le résidu de l'eau avec de l'acide chlorhydrique en léger excès et ensuite à dessécher à 100°. On est même le plus souvent obligé de renouveler l'opération plusieurs fois. Eh bien, quand on mélange 0,25 de spath fluor naturel finement pulvérisé avec 2 grammes d'acide chlorhydrique, il se dégage, *à basse température,* assez de gaz fluorhydrique pour faire une série de magnifiques gravures sur verre. Quand on sépare la silice par ce moyen, l'opération se faisant forcément à chaud, on a donc de grandes chances de volatiliser la totalité du fluor en présence en cours d'opération [1].

Dans la seconde voie, alcaline cette fois, l'eau minérale, additionnée de 2.50 de bicarbonate de soude par litre, est évaporée aux 8/10es environ par ébullition. On filtre, et dans le filtrat on ajoute du carbonate d'ammoniaque en faisant encore bouillir jusqu'à réduction à 100 centicubes. On filtre de nouveau pour retenir les derniers vestiges de silice et, dans le liquide recueilli, on précipite le fluor avec les détails recommandés plus bas.

Nous nous sommes tardivement aperçu que ce second mode de séparation s'impose quand les eaux sont très riches en silice. Dans le cas contraire, notre procédé général est plus simple, plus rapide et aussi exact.

Dans son *Traité d'hydrologie de 1873*, page 765, Jules Lefort, après avoir annoncé en 1859 l'absence de fluor dans les eaux de Néris, indique que s'il a pu l'y découvrir en 1873, c'est grâce à de nom-

[1] Chaque fois que l'on ajoute, même à froid, un acide sur un carbonate sec contenant des fluorures quelconques, il nous a paru qu'il y avait volatilisation partielle de l'acide fluorhydrique.

Quand on fait réagir l'acide chlorhydrique sur le fluorure de potassium le métal se partage inégalement; entre les deux acides, il se fait un état d'équilibre (Dammer, t. I, p. 589)

L'acide chlorhydrique en réagissant sur les fluorures et fluosilicates produit des équilibres, et l'action n'est pas totale.

L'acide fluorhydrique peut être libéré des fluorures par l'action de l'acide oxalique ou encore des acides tartrique et citrique (*Traité de Chimie minérale* de Moissan, t. I, p. 80 et 84).

Si les silicates fluorifères sont décomposables par les acides et si l'on sépare la silice par évaporation, tout le fluor peut se volatiliser. Voir Frésénius, *Chimie quantitative : Séparation du fluor et de la silice,* p. 556.

breuses précautions. Néanmoins, il n'en a décelé que des traces. Dans le nombre de ces précautions, Lefort fait figurer aussi l'obligation de priver le résidu salin de sa silice. Voilà pourquoi il attribue légitimement son insuccès premier à ce qu'une partie de cette silice avait été conservée par mégarde dans le résidu.

En 1901, nous avons été plus heureux que Lefort sur ces mêmes eaux de Néris. Pour y découvrir le fluor il nous a suffi, à cette époque, de concentrer par évaporation quelques litres d'eau, de rejeter les insolubles et d'ajouter aux parties solubles naturellement *alcalines* de l'acétate de chaux, avec un léger excès d'acide acétique. Le précipité, chauffé avec de l'acide sulfurique, nous a permis de graver un certain nombre de plaques de verre. (*Journ. pharm. et chim.*, 1901, p. 562.)

Fort de ce précédent, nous avons projeté de mettre le fluor en relief dans un grand nombre d'eaux minérales. Celles du Plateau central nous ont tenté les premières, parce que le fluorure de calcium est plus commun en ces contrées qu'ailleurs, grâce au voisinage des terrains volcaniques et aux origines que lui assigne la nouvelle théorie du professeur A. Gautier. On verra bientôt que nos recherches embrassent aujourd'hui la majeure partie des sources importantes du territoire français.

D'une façon générale, voici comment nous procédons maintenant :

On verse un litre de l'eau minérale dans une capsule de porcelaine, en ayant soin de retenir le sable très fin qui existe dans beaucoup de bouteilles, et on porte à l'ébullition en présence d'un fragment de papier rouge de tournesol. Le papier bleuit toujours. On éteint le feu et on ajoute dans l'eau 5 centicubes de solution d'acétate de potasse à parties égales, puis 5, 10, 15 centicubes de solution saturée à froid de chlorure de baryum, de façon à en avoir un excès. Alors on verse de l'acide chlorydrique goutte à goutte, de façon à redonner au papier une couleur rouge persistante. On brasse un moment pour faire dégager le gaz carbonique; enfin, on laisse refroidir en repos pendant deux heures au moins.

A ce terme, on s'assure de l'excès de baryte et on passe sur un filtre à analyses sans plis en présence de pulpe de papier Berzélius [1]. Le résidu recueilli, lavé et essoré, est calciné, et les cendres, portées dans un creuset de platine, y sont délayées avec de l'acide sulfurique pur.

[1] Les deux papiers exempts de fluor.

Enfin, on recouvre avec une plaque de verre enduite de cire, sur laquelle on a écrit avec un poinçon d'os. Le verre est refroidi par un cylindre rempli d'eau; mais on se trouve mieux, selon le conseil de M. Blarez, de former sa base de baudruche, et d'établir dans son sein un courant d'eau froide.

La durée de chauffage, de une heure et demie en moyenne, doit être prolongée quand les sulfates sont très abondants. Nous en avons trouvé qui gravaient encore après cinq heures. La présence du fluor est révélée par une vraie gravure sur le verre mis à nu (1). Le creux formé a une profondeur proportionnelle à la dose de fluor dégagé. Quand cet agent de corrosion est plus abondant, il se fait un dépôt blanc dans la gravure. La chaleur dégagée sous le creuset doit être tout le temps suffisante pour volatiliser *légèrement* l'acide sulfurique.

Tous les agents chimiques mis en usage réclament au préalable un essai à blanc. Si nous mettons un mélange d'acétate de potasse et de chlorure de baryum, c'est parce que l'acétate de baryte — comme tous les sels de baryte à acides organiques — recommandé par M. Blarez pour remplacer avec raison l'acétate de chaux, est *fort rarement* exempt de fluor, même quand il est très bien cristallisé et réputé pur.

Pour les eaux bicarbonatées, il est utile aussi qu'avant de séparer le dépôt fluoruré, l'acide carbonique se soit dégagé. Il faut encore que l'acidité du milieu soit *très faible*, sans quoi on peut perdre beaucoup de fluor. En voici une preuve, qui a d'ailleurs aussi un intérêt au point de vue de la formation et de la décomposition des eaux minérales.

Broyons dans un mortier d'agate quelques grammes de spath fluor; faisons-les bouillir dans de l'eau chlorydrique et filtrons. Si dans ce liquide limpide on verse de l'ammoniaque en excès, il se sépare un abondant précipité. Lavons-le, délayons-le dans 700 grammes d'eau et, dans une carafe à sparklets, saturons ce mélange d'acide carbonique avec deux olives. Après une heure, recevons cette eau mousseuse dans un vase à précipités où se trouve déjà de la pulpe de papier Berzélius; filtrons sévèrement et enfin chauffons doucement et *très lentement* au

(1) Lorsque, même avec l'œil armé de la loupe, on doute de la présence de la gravure, il n'y a qu'à faire arriver obliquement un rayon de soleil sur la plaque et à recevoir l'image au-dessous sur un papier blanc. Le moindre creux du verre laisse alors sur ce papier une ombre noire bien lisible.

bain-marie. Dans les douze à vingt heures, il se séparera des cristaux cubiques, inattaquables sous le microscope par l'acide acétique. Ces cristaux, au contact de l'acide sulfurique, donnent des vapeurs qui gravent merveilleusement le verre.

C'est en appliquant ces principes et en observant ces précautions que nous avons opéré sur les eaux dont les noms suivent. On a toujours agi sur un litre. Les dosages ont été faits par comparaison avec une gamme de plaques gravées de même à l'avance, au moyen de doses connues de fluorure de sodium.

En formant notre liste ci-dessous, nous avons suivi l'ordre adopté dans l'*Annuaire des Eaux minérales de 1894*.

PLATEAU CENTRAL				Fluor traduit en Fluorure de sodium — gr.
Morvan.	Bourbon-Lancy (Saône-et-Loire),		par litre.	0,005 (Lymbe).
Beaujolais.	Saint-Galmier (Loiret) Badoit,		—	0,007 Badoit.
—	Saint-Alban (Loire)		—	0,005
Bourbonnais.	Bourbon-l'Archambault (Allier),		—	0,005
—	Néris (Allier),		—	0,007 (César).
—	Evaux (Creuse),		—	0,009
Nivernais.	Pougues (Nièvre),		—	0,005 St-Léger.
Groupe de Vichy	A. Grande-Grille	(Allier),	—	0,018
—	— B. Puits-Chomel,	—	—	0,010
—	— C. Lucas,	—	—	0,015
—	— D. Hauterive,	—	—	0,018
—	— E. Célestins,	—	—	0,015
—	— F. Dames,	—	—	0,005
—	— G. Parc,	—	—	0,018
—	— H. Lardy,	—	—	0,018
—	— I. Hôpital,	—	—	0,018
—	— J. Cusset-Andreau,	—	—	0,014
—	— K. St-Yorre,	—	—	0,017
Les Puys.	Chateldon	(Puy-de-Dôme),	—	0,009
—	Chatelguyon,	—	—	0,009 Gubler.
—	Royat St-Marc,	—	—	0,005 St-Marc.
—	— César,	—	—	0,002 César.
—	Châteauneuf,	—	—	0,005
—	Mont-Dore-Madeleine,	—	—	0,005 Madeleine.
—	Mont-Dore-Bardon,	—	—	0,003 Bardon.
—	Labourboule-Choussy,	—	—	0,005 Choussy.
—	St-Nectaire-le-Haut,	—	—	0,015
Cantal.	Vic-sur-Cère (Cantal),		—	0,005
—	Teissières-les-Bouliès (Cantal),		—	0,005
Groupe de Vals	A. St-Jean (Ardèche).		—	0,002 St-Jean.
Vivarais	— B. Madeleine (Ardèche),		—	0,002 Madeleine.
—	— C. Favorite,	—	—	0,005 Favorite.
—	— D. Impératrice,	—	—	0,003
—	— E. Rigolette,		—	0,002
—	— F. Vivaraises n° 1,		—	0,006

PLATEAU CENTRAL *(suite)*

		Fluor traduit en Fluorure de sodium.	
		—	
		gr.	
Vivarais de VALS G. Vivaraises n° 3,	par litre.	0,004	
— — Condillac (Drôme),	—	0,005	
Rouergue. Cransac (Aveyron),	—	0,005	
Montagne noire A. Lamalou (Hérault),	—	0,005	Usclande.
— — B. — —	—	0,002	Bourges.
— — C. — —	—	0,006	Marie.
— — Balaruc,	—	0,007	
Vosges. Plombières Savonneuses,	—	0,008	
— — Dames,	—	0,012	
— — Crucifix,	—	0,012	
— Contrexéville,	—	0,009	Pavillon.
— A. Luxeuil (Hte-Marne) Grand bain.	—	0,006	
— B. — — Ferrugineuse,	—	0,001	
— C. — — Dames,	—	0,007	
— D. — — Hygie,	—	0,001	
— Bourbonne-les-Bains (Hte-Marne),	—	0,009	
— Bussang (Vosges),	—	0,005	
Jura. Allevard (Isère),	—	0,005	
— Uriage (Isère),	—	Néant.	
Alpes A. Aix-les-Bains (Savoie) Deux-Reines,	—	Néant.	
— B. — source Soufre,	—	0,004	
— Challes (Savoie),	—	0,014	
Pyrénées A. Cauterets (Htes-Pyr.) la Raillère,	—	0,002	
— B. — — César,	—	0,002	
— Barèges — Bordeu,	—	0,004	
— A. Bagn.-de-Luchon — Pré,	—	0,014	
— B. — — Bayon,	—	0,013	
— C. — — la Grotte,	—	0,012	
— D. — — Bordeu,	—	0,012	
— Ax-les-Thermes (Ariège), A. Pilhes,	—	0,005	
— — — B. Bainfort,	—	0,010	
— — — C. Bleue,	—	0,004	
— — — D. Viguerie,	—	0,010	
— — — E. Alcaline,	—	0,005	
— — — F. Abeilles,	—	0,004	
— Bagnères-de-Bigorre (Htes-Pyr.) Labassère,	—	0,013	
— — — la Peyrie,	—	0,010	
— — — Salut,	—	Néant.	
— — — Salies,	—	0,005	
— Le Boulou (Pyr.-Or.) Boulou,	—	0,005	
— — — Clémentine,	—	0,005	
— Aulus (Ariège) A. Darmagnac,	—	0,005	
— — — B. Ferrugineuse,	—	0,005	
— — — C. Trois Césars,	—	0,003	
— — — D. Bacqué,	—	0,003	
— Bonnes (Basses-Pyr.) source Vieille,	—	0,012	
Corbières. Alet (Aude) Communale,	—	0,003	
Béarn. Salies-de-Béarn. Eaux mères des salines,	—	0,003	
— Dax (Landes),	—	0,009	Source chaude.
Corse. Orezza,	—	0,003	
Bocage normand. Bagnoles de l'Orne,	—	Néant	grande Source.
— — — —	—	Néant	Source Fées.

		Fluor traduit en Fluorure de sodium
		gr.
La plaine. Vittel (Vosges) grande Source,	par litre.	0,001
— — — Source salée,	—	0,009
Savoie. Evian (Hte-Saône) Cachat,	—	0,010
Quercy. Miers (Lot),	—	0,009
Océan. Eau de mer Arcachon,	—	0,012
— Hunyadi Janos,	—	0,005

CONCLUSIONS

Voilà donc quatre-vingt-treize échantillons d'eaux minérales naturelles, parmi lesquelles figure l'eau de mer, qui ont été soumises à la recherche du fluor. Comme cet essai représente, même pour les plus entraînés, une certaine contingence, la plupart des échantillons a été analysés plusieurs fois.

On vient de voir que la présence du fluor est à peu près générale, puisque cinq sources seulement ont donné des résultats négatifs. Dans les autres, la gravure est partout manifeste. En agissant par comparaison avec la gamme des plaques, on trouve que la moyenne de fluor, traduit en fluorure de sodium, est de 7 milligrammes par litre. Mais cette moyenne descendrait à 0,005 si on ne faisait pas intervenir dans le nombre les eaux bicarbonatées et certaines eaux sulfureuses.

Quoique dans notre mode opératoire la silice soit peu retenue, il n'en est pas moins vrai qu'elle doit encore réduire les doses annoncées. Ceci arrive surtout quand elle atteint 0,175 par litre comme à Mont-Dore (1); ou 0,130 à Saint-Nectaire; 0,120 à Chatelguyon; 0,093 à Luchon; 0,090 à Royat; 0,060 à Vichy.

Malgré cela, le degré d'alcalinité de l'eau paraît en rapport étroit avec celui de fluor dégagé. Le groupe de Vichy en offre un exemple frappant, puisque sur les onze sources mises à l'épreuve la moyenne est de 0,015, c'est-à-dire triple de la moyenne générale.

Il y a encore à noter les différences que présentent dans les sulfureuses, Challes avec ses 0,014, contre Luchon avec 0,012; Ax avec sa moyenne de 0,006; Cauterets avec sa moyenne de 0,003, et Uriage avec néant.

Quant aux eaux de table bicarbonatées calcaires, le fluor y existe partout, mais avec 0,005 comme la moyenne générale.

(1) Où la source Madeleine a donné néant par notre méthode ordinaire, tandis qu'elle a révélé 0,004 à 0,005 après séparation de la silice, mais par voie alcaline.

Enfin, au moment où l'eau de mer entre franchement dans la thérapeutique interne, n'oublions pas que devant fatalement contenir en dissolution toutes les espèces chimiques du globle, elle arrive avec ses 0,012 de fluorures par litre. Peut-être y a-t-il lieu d'indiquer que notre eau avait été puisée depuis très peu de jours et avait été gardée en bouteilles bien closes, afin de lui conserver tout son acide carbonique naturel. L'exemple de Néris, où nous avons montré jadis que la déminéralisation se faisait au fur et à mesure du départ de l'acide carbonique, mérite sur ce point d'être retenu. Mais on prendra plus encore en considération notre expérience de la carafe à sparklets. On y voit mieux, en effet, le rôle de l'acide carbonique dans la genèse des eaux minérales et le sort qui attend leurs éléments constituants quand cet acide se dégage. Tout cela doit être retenu par ceux qui prescrivent, gardent et emploient les eaux minérales, médicaments naturels dont la composition se révèle tous les jours plus complexe.

Séance du 20 décembre 1906.

PRÉSIDENCE DE M. LOISEAU

Avant de donner la parole à M. Carles, M. le Président félicite M. Padé qui, récemment nommé doyen de la Faculté des Sciences, vient de se voir attribuer par l'Institut le Grand Prix des Sciences Mathématiques pour un important mémoire sur les Fractions continues.

M. le Président envoie aussi ses félicitations à M. Gruvel, auquel l'Institut a accordé le Prix Jérome Ponty pour son travail sur les Cirrhipèdes.

A propos du fluor dans les eaux minérales;

Par M. P. CARLES.

Dans la dernière séance, nous avons annoncé que nous venions de découvrir le fluor en quantité variable dans la plupart des eaux minérales françaises. Ce résultat présente de l'intérêt, avons-nous dit, pour plusieurs raisons, et au seul point de vue chimique, parce que cette

présence a été niée par le chimiste hydrologue actuellement le plus en relief.

Pour expliquer ce désaccord, nous avons fait ressortir que nous précipitions le fluor dans l'eau minérale bouillante et non évaporée, mais simplement acidulée à l'acide chlorhydrique en présence de l'acétate de baryte; que, dans ces conditions, la silice restait en dissolution et passait à travers le filtre, tandis que tout le fluor était retenu et décomposé ultérieurement. Que, au contraire, M. Willm dissolvait le résidu de l'eau dans l'acide chlorhydrique, séparait la silice et précipitait ensuite le fluor de la dissolution chlorhydrique par l'ammoniaque. Or, dans ces conditions, la séparation de cette silice ne peut avoir lieu que de deux façons :

1° En faisant évaporer la dissolution chlorhydrique à 100° et reprenant par l'eau chlorhydrique;

2° En ajoutant dans cette dissolution du carbonate d'ammoniaque en excès.

Dans le premier cas, nous avons prétendu que l'HCl était capable de dégager et faire perdre l'acide fluorhydrique.

Nous ajouterons que, dans le second cas, en rendant la liqueur alcaline, le fluor dissous retrouverait assez de bases terreuses et métalliques pour se précipiter, et qu'alors il suivrait entièrement la silice et serait rejeté.

Pour qu'il n'en fût pas ainsi, il aurait fallu que le résidu de l'eau, toujours alcalin, fût calciné ou très longtemps mis à bouillir avec du carbonate de soude. Dans ces conditions, en effet, ce carbonate alcalin forme du fluorure de sodium et du silicate de sodium. En ajoutant dans ce milieu du carbonate d'ammoniaque, toute la silice se fût précipitée, le fluor aurait été respecté et, par filtration, on eût privé le fluor de la silice. Ce fluor devenait dès lors disponible et pouvait être caractérisé ou dosé sans inconvénient par les sels de baryte, de chaux ou tout autre mode connu, sans oublier la gravure sur verre, qui est le mode le plus net et peut-être aussi le plus sensible(1), du moins quand on y a la main.

A cela on nous a objecté que l'HCl ne déplace pas l'acide fluorhydrique. Bien que notre expérience de l'acide carbonique comprimé sur

(1) On peut, par ce procédé, graver visiblement le verre à l'œil nu ou à la loupe, selon la vue de chacun, avec moins d'un milligramme par litre d'eau de fluorure alcalin.

le spath fluor permît de pressentir le contraire, et bien que Frésénius l'eût déjà indiqué (1), nous avons tenu à le déterminer directement.

A cet effet, nous avons mis dans un creuset 0,25 de spath fluor en poudre et 2 grammes d'acide chlorhydrique pur et nous avons constaté qu'à chaud les vapeurs qui se dégagent corrodent le verre. A froid, au contraire, l'attaque des vapeurs est plus lente, et nous avons pu merveilleusement graver une série de quatre plaques de verre. Nous estimons qu'à une plaque par jour nous aurions pu obtenir dix gravures, bien nettes.

Nous persistons donc à dire que si on n'a pas retrouvé le fluor avant nous dans les eaux minérales, c'est parce qu'il s'est perdu dans les diverses manipulations chimiques qu'on a fait subir au résidu de l'eau.

Séance du 10 janvier 1907.

PRÉSIDENCE DE M. CHADU

Le vote sur la candidature de M. Serres, professeur au Lycée, présenté par MM. Boulouch et Gossart, est mis à l'ordre du jour de la prochaine séance.

M. le Président informe la Société que M. Bertin, membre de l'Institut, directeur du Génie maritime, commissaire général de l'Exposition maritime internationale de Bordeaux, a bien voulu se charger de faire, à la séance publique annuelle de la Société, le 22 janvier prochain, une conférence ayant pour titre : « Les vagues de la mer. »

Sur un nouveau mode de préparation de siliciures de nickel;

Par M. Em. VIGOUROUX.

Un mode analogue à celui qui a été adopté pour la préparation de siliciures définis, soit de fer, soit de cobalt, nous a permis de former, de même, des siliciures de nickel. De plus, les réactions ont été suivies

(1) *Chimie quantitative. Séparation des fluorures et des silicates,* p. 556 : « Si les silicates fluorifères sont décomposables par les acides et si l'on sépare la silice par évaporation, tout le fluor peut se volatiliser. »

de plus près, les produits successivement obtenus ayant été soumis à l'analyse.

Première action. — On prend 50^{gr} de nickel en poudre, nickel chimiquement pur préparé spécialement à cet effet, et on le chauffe d'abord dans l'hydrogène sur une nacelle en porcelaine contenue dans un tube de même nature; puis, dès que le chlorure de silicium commence à bouillir, le courant gazeux est arrêté et remplacé par les vapeurs de ce liquide que l'on dirige sur le métal de plus en plus chauffé. Au bout de quatre heures environ, le tout est abandonné au refroidissement : on constate que le métal a subi une diminution de poids très peu sensible et que sa poudre est à peine agglomérée. Après une *seconde action*, la masse est frittée, mais non fondue, elle ne pèse plus que 45^{gr}. Un *troisième* passage du chlorure de silicium sur cette masse frittée, qu'on a pulvérisée grossièrement, provoque dans la nacelle la formation d'un lingot parfaitement fondu ne pesant plus que 35^{gr}.

Ce lingot, qui présente l'apparence du nickel fondu, est assez cassant, cristallin à l'intérieur; il est possible de le fragmenter à l'aide du mortier d'Abich, bien qu'il s'aplatisse sensiblement. Enfin, propriété importante, *il n'est pas magnétique,* comme l'est le nickel. Avant de continuer à le faire réagir sur le chlorure, nous le soumettons à l'analyse.

Nous en attaquons un fragment à l'aide de l'acide azotique chaud et nous activons l'action par l'addition de quelques gouttes d'acide chlorhydrique. La silice résiduelle, qui est grise, est rendue blanche par décantation du liquide et addition d'eau régale au résidu. Le nickel est dosé par électrolyse de sa solution sulfurique ammoniacale.

RÉSULTATS	TROUVÉ I	TROUVÉ II	CALCULÉ pour Ni^4Si
Nickel p. 100	88,96	89,20	89,17
Silicium p. 100 . . .	9,66	9,48	10,83
	98,62	98,68	100,00

avec 0,67 p. 100 de fer. Ces chiffres, comme on le voit, sont voisins de ceux donnant la formule Ni^4Si.

En opérant sur 50^{gr} d'un second échantillon de nickel totalement dépouillé de fer et traité de même, à trois reprises consécutives, par le chlorure de silicium, nous sommes tombé sur un nickelosilicium de même nature pesant 37^{gr}, dont la composition était encore plus voisine de Ni^4Si. On peut donc admettre que, dans le cas du nickel, la formule

$$SiCl^4 + 6Ni = Ni^4Si + 2NiCl^2$$

s'applique à cette réaction, attendu que le poids de siliciure qu'elle indique comme devant se former correspond à 37^{gr}.

Nous prenons 36^{gr} de ce lingot exempt de fer et, après pulvérisation, le traitons une *quatrième fois* par le chlorure de silicium, à la température la plus élevée susceptible d'être obtenue dans notre four; nous trouvons une masse non fondue, mais dont le poids n'est plus que de 35^{gr}. Après une *cinquième* action, le produit est fondu en un bloc unique pesant exactement 32^{gr}, très cassant, à cassure très brillante et montrant des arêtes vives, il se pile plus facilement que l'échantillon ci-dessus analysé.

Sa composition est déterminée par une analyse effectuée en l'attaquant par l'eau régale doublée d'eau.

RÉSULTATS	I	II
Nickel p. 100.	84,58	84,78
Silicium p. 100	15,06	15,14
	99,64	99,92

Ces chiffres donnent une formule comprise entre Ni^3Si et Ni^2Si.

Sixième action. — On prend 26^{gr} du lingot précédent, pulvérisé très finement, puis tamisé, et on le soumet encore à l'attaque du chlorure de silicium, sans trop élever la température au début : au bout de deux heures de chauffe environ et après refroidissement, on constate qu'il n'a pas fondu, mais qu'il a subi une altération profonde; son poids est descendu à 25^{gr}. En recommençant à chauffer au sein du chlorure de silicium, encore une heure durant, et cela à la température maxima du four, on tombe sur un alliage fondu, cassant mais se maintenant sensiblement à 25^{gr}.

Septième action. — Ces 25gr d'alliage sont encore pulvérisés et tamisés. Après une chauffe très prolongée et très forte vers la fin, toujours au sein du chlorure de silicium, il se forme un lingot fondu, homogène, à cassure grenue, pesant toujours 25gr. Nous admettons que nous avons atteint la limite de saturation correspondant à la température de nos expériences qui se font autour de 1200°.

Deux échantillons de ce nickelosilicium-limite sont prélevés et attaqués, au bain-marie, par de l'eau régale étendue à 50 p. 100. Après insolubilisation de la silice, le nickel est dosé par électrolyse à l'état de sulfate ammoniacal.

RÉSULTATS	TROUVÉ I	TROUVÉ II	CALCULÉ pour Ni^2Si
Nickel p. 100	80,32	80,28	80,52
Silicium p. 100 . . .	19,25	19,37	19,48
	99,57	99,65	100,00

En résumé, l'étude de l'action du chlorure de silicium sur le nickel amène à constater deux limites de siliciuration : *première limite* (inférieure) correspondant à Ni^4Si, corps inconnu jusqu'à ce jour, défini vraisemblablement, son *indifférence à l'action de l'aimant* montrant bien qu'il ne renferme pas de nickel libre; *deuxième limite* fournissant le corps Ni^2Si déjà étudié par l'auteur.

Il n'est pas impossible que des températures plus élevées soient capables de provoquer la formation de composés plus fortement siliciés, toutes choses égales d'ailleurs.

Sur un nouveau mode de préparation du siliciure de chrome Cr^4Si^2;

Par M. Em. VIGOUROUX.

Dans plusieurs communications antérieures publiées dans ce même recueil, nous avons montré que le chlorure de silicium agissant respectivement sur le fer, le nickel, le cobalt, donnait naissance aux composés respectifs suivants : Fe^2Si; Ni^2Si; Co^2Si. Ce même chlorure

de silicium, mis en action sur le chrome, dans les mêmes conditions de température, a fourni le corps Cr^3Si^2.

Le mode opératoire est le même que dans les expériences antérieures. Le métal pur que nous utilisons, est le résultat d'une réduction aluminothermique d'oxydes de chrome. Nous en prenons 60gr que nous pulvérisons finement à l'aide du mortier d'Abich et que nous introduisons, avec la nacelle qui les contient, dans un tube en porcelaine chauffé et parcouru par un courant de vapeur de chlorure de silicium.

Première action. — L'attaque commence vers le rouge; elle augmente d'intensité avec la température du four et, au rouge vif, on voit s'échapper, de la nacelle, des fumées grisâtres de chlorure chromeux qui viennent se déposer, en grande partie, dans le col du récipient condenseur qui fait suite au tube en porcelaine. Au bout de trois heures de marche et après refroidissement, on trouve dans la nacelle une masse métallique, peu ou pas altérée dans sa couche inférieure, mais ayant subi une attaque bien marquée dans sa partie supérieure et empâtée de chlorure chromeux fondu. Son poids brut n'est plus que de 40gr.

Deuxième action. — Ces 40gr sont soumis tels quels à un second traitement, après avoir été retournés sens dessus dessous, de façon à présenter leur couche inférieure à l'action des vapeurs de chlorure de silicium. L'attaque reprend d'une façon énergique et, le four étant porté à sa température maxima, on constate encore un fort dégagement de fumées. Après cette seconde opération, on tombe sur une substance métallique brillante, d'aspect tout différent du métal chrome, s'écrasant assez facilement; elle se trouve encore imprégnée d'un peu de chlorure chromeux et ne pèse que 16gr environ.

Troisième action. — Ce second alliage est placé dans une nacelle plus petite et soumis, une troisième fois, à l'action du chlorure de silicium, afin d'en réaliser la fusion si possible. Durée de l'opération : quatre heures environ. On ne voit plus de fumées se dégager, d'une façon appréciable, comme dans les deux opérations précédentes, bien que le four soit longtemps maintenu à sa température maxima, c'est-à-dire vers 1200°. Après refroidissement, on retire de la nacelle une

masse qui n'est pas fondue mais simplement agglomérée, s'effritant très facilement sous le pilon, par simple pression de la main, en donnant des grains cristallins, d'aspect grisâtre ne pesant plus que 15gr. Le peu de chlorure chromeux qui les souillait était entraîné par l'eau.

Leur *analyse* est effectuée de la façon suivante : attaque par les carbonates alcalins en fusion, additionnés d'un peu d'azotate de potassium vers la fin de l'opération. Projection de la masse froide dans l'acide chlorhydrique étendu, insolubilisation de la silice; puis, reprise à l'ébullition, par l'acide chlorhydrique étendu, en présence d'un peu d'alcool qui garantit la transformation intégrale du chromate en chlorure chromique et précipitation de ce dernier à l'état d'hydrate, à l'aide de l'ammoniaque; ce mode d'analyse a assuré le résultat I.

Comme le sesquioxyde de chrome, provenant de la calcination de l'hydrate précipité, n'était pas absolument pur, après insolubilisation de la silice, le résidu d'une seconde et d'une troisième opération a été évaporé plusieurs fois, en présence de l'acide azotique, puis encore traité par ce dernier que l'on additionnait, de temps en temps, de lamelles de chlorate de potassium. La filtration effectuée, on obtenait une liqueur renfermant avec le chromate alcalin, le fer et l'aluminium. Après les avoir précipités par l'ammoniaque, on dosait le chrome à l'état de chromate mercureux. Le résidu de silice et ceux d'oxyde de fer et d'alumine étaient vérifiés à l'aide de l'acide fluorhydrique. De cette façon, on amenait les résultats II et III.

RÉSULTATS	CALCULÉ pour Cr^3Si^2	I
Chrome p. 100.	73,62	75,97
Silicium p. 100	26,38	24,15
	100,00	100,12
	II	III
Chrome p. 100.	73,38	74,07
Silicium.	25,46	25,10
Fer p. 100	0,80	0,78
	99,54	99,95

M. Barbarin communique à la Société un mémoire anglais de M. George Bruce Halsted, ayant pour titre : « Contribution non euclidienne à la philosophie. » La Société charge M. Barbarin de la traduction de ce mémoire.

Séance du 24 janvier 1907.

PRÉSIDENCE DE M. LOISEAU

La Société décide de prier MM. Esclangon et Gayon de vouloir bien préparer une notice sur M. Rayet, ancien président de la Société, récemment décédé.

M. Serres, professeur au Lycée, présenté par MM. Boulouch et Gossart, est élu membre titulaire.

Action de la lumière ultraviolette sur les faux équilibres électriques;

Par Mme BAUDEUF.

Tout conducteur électrisé placé en présence de corps quelconques portés à des potentiels différents, peut être considéré comme un corps en état de faux équilibre électrique.

On sait que diverses causes peuvent produire la déperdition électrique, notamment le voisinage de corps radioactifs, l'existence d'ondes hertziennes, l'introduction de gaz conducteurs, etc.

La plupart des auteurs assimilent à ces causes l'action des rayons ultraviolets. Cette action est cependant très nettement différente, ainsi que l'on peut le constater en ayant soin d'écarter les autres agents de déperdition.

On reconnaît que les rayons ultraviolets interviennent seuls en interceptant ces rayons par une lame de verre : la décharge cesse aussitôt.

Arrêt de la décharge d'une plaque métallique éclairée par les rayons ultraviolets. — Une plaque métallique, chargée négativement, et frappée par la lumière de l'arc électrique, se décharge graduellement. On peut arrêter brusquement la déperdition de l'électricité en introduisant près du conducteur qui se décharge un autre conducteur porté à un potentiel négatif suffisant, et placé de manière telle que les lignes de champ s'éloignent de la face éclairée. Cela montre que les rayons ultraviolets ne suffisent pas à décharger un conducteur dont la charge totale est négative. Il faut, de plus, qu'il existe, du côté de la face éclairée, un champ électrique de sens convenable et d'intensité suffisante.

Influence du champ électrique sur la déperdition négative. — Pour montrer l'influence du champ sur la déperdition négative d'une plaque éclairée, il suffit de relier cette plaque à la feuille d'or d'un électromètre à décharges. La borne de cet électromètre est reliée au pôle négatif d'une pile de 200 éléments dont le pôle positif est au sol.

La borne étant ainsi portée à un potentiel de — 200 volts attire la feuille d'or qui se charge par contact au même potentiel, ainsi que la plaque P avec laquelle elle est en communication.

Si les rayons ultraviolets frappent la plaque P, cette plaque éprouve une déperdition graduelle, qui est mise en évidence par ce fait que la feuille d'or s'écarte peu à peu de son support et vient enfin toucher la borne. A ce moment, la feuille et la plaque P se trouvent portées de nouveau au potentiel de 200 volts, et le phénomène recommence.

La feuille d'or éprouve des oscillations régulières, dont la fréquence peut être prise comme mesure de la vitesse de la déperdition de l'électricité négative.

On peut alors constater que, si la plaque P est éloignée de tout autre corps, les oscillations sont peu fréquentes (6 par minute environ, pour une certaine intensité d'éclairement).

Si, sans modifier rien autre chose, on porte près de la plaque P une autre plaque P′ reliée au sol, la vitesse de décharge augmente considérablement (15 oscillations par minute au lieu de 6). Si la plaque P′ est portée à un potentiel positif, la fréquence des oscillations augmente encore; mais si, au contraire, P′ est portée à un potentiel négatif, la fréquence diminue; si enfin on lui donne un potentiel égal à celui de P, les oscillations cessent complètement.

Dans un champ nul, il n'y a donc pas de déperdition négative.

CHARGE NÉGATIVE D'UNE PLAQUE MÉTALLIQUE ÉCLAIRÉE PAR LES RAYONS ULTRAVIOLETS. — On peut obtenir la charge négative d'une plaque éclairée par les rayons ultraviolets.

Pour cela il suffit de porter la plaque P' à un potentiel négatif supérieure à celui de P en valeur absolue, par exemple à — 300 ou — 400 volts et de l'éclairer.

Pour constater qu'il y a charge négative de P, il suffit de relier au sol la borne de l'électromètre à décharges. A mesure que la charge de P se produit, la feuille d'or reliée à P s'écarte de son support jusqu'au moment où elle veut toucher la borne. Elle se décharge, ainsi que P, par ce contact et le phénomène recommence.

La fréquence des oscillations mesure ici la vitesse de charge négative de la plaque P. On peut constater que cette vitesse croît avec l'intensité du champ et avec l'intensité de la lumière.

Si l'on veut connaître la valeur que peut atteindre le potentiel de la plaque P, il vaut mieux relier cette plaque à un électromètre à quadrants. On constate ainsi que le potentiel de P augmente d'abord rapidement, puis de plus en plus lentement, jusqu'à une certaine valeur maximum, qui n'est plus dépassée ensuite, quelle que soit la durée de l'expérience.

Ce potentiel maximum V est toujours notablement inférieur en valeur absolue à celui de la plaque P'. Il y a alors entre P et P' un état d'équilibre qui se maintient tant que les conditions de l'expérience demeurent les mêmes. Si l'on ramène P à un potentiel inférieur à V, ce potentiel croît de nouveau jusqu'à la même valeur V; si au contraire on porte P à un potentiel V' supérieur à V, ce potentiel V' est conservé s'il n'est pas de beaucoup supérieur à celui de P'.

Cela rappelle les phénomènes relatifs aux faux équilibres chimiques. Si les deux plaques P et P' sont toutes deux isolées et reliées à des électromètres, on peut constater qu'à la charge négative de P correspond une décharge corrélative de P' sans laquelle la charge de P ne peut avoir lieu.

CHARGE POSITIVE D'UNE PLAQUE ÉCLAIRÉE. — Si au lieu de charger P' négativement, on lui donne un potentiel positif suffisant, P prendra sous l'influence du champ créé par P' et des rayons ultraviolets une charge positive.

La vitesse de charge croît avec le champ et avec l'éclairement. Le potentiel maximum obtenu, toujours inférieur à celui de P', croît aussi

avec le champ et l'éclairement. A une charge positive de P correspond une décharge corrélative de P' qui s'arrête lorsqu'on fait cesser la charge de P.

Pour une certaine distance entre les deux plaques, et pour une intensité donnée de la lumière, à un potentiel fixe de P' correspond une valeur du potentiel V de P telle qu'il y a équilibre électrique entre les deux plaques. Si le potentiel de P est inférieur à V, ce potentiel s'élève jusqu'à la valeur V, mais si l'on donne à P un potentiel supérieur à V, et s'il n'y a dans le voisinage aucun corps susceptible de prendre une charge positive, P conserve son potentiel et demeure en faux équilibre en présence de P'.

Continuité entre les deux phénomènes de décharge négative et de charge positive. — Considérons une pile de 400 éléments dont Z est le pôle négatif, C le pôle positif. Prenons entre les deux pôles deux points fixes M et N tels que si l'on représente par V_C, V_M, V_N, V_Z les potentiels respectifs des points C, M, N, Z, on ait :

$$V_C - V_M = 100 \text{ volts}$$
$$V_M - V_N = 200 \text{ volts}$$
$$V_N - V_Z = 100 \text{ volts.}$$

Relions le point N à la borne de l'électromètre à décharges, dont la feuille d'or communique avec la plaque réceptrice P qui ost éclairée. Relions M à la plaque agissante P'.

Si nous relions au sol le point Z, P prend une charge positive sous l'influence de la lumière et du champ créé entre les deux plaques.

Il en est de même si l'on met au sol le point N, ou tout autre point de la pile compris entre Z et N. Si l'on met au sol un point de la pile pris entre N et M, le phénomène subi par P sera une décharge négative suivie d'une charge positive.

Enfin, si l'on met au sol un point compris entre M et C, les oscillations de la feuille d'or correspondront à une décharge négative de P.

Or, dans les diverses expériences que l'on peut faire en reliant successivement au sol les différents points de la pile de Z jusqu'à C, la fréquence des oscillations ne varie qu'insensiblement d'une expérience à la suivante.

Il y a donc continuité entre la charge positive et la décharge négative de P.

Cette continuité nous amène à supposer que les deux phénomènes sont produits par un même mécanisme.

Plusieurs auteurs attribuent la déperdition négative à une convection d'ions négatifs, partant de la surface métallique éclairée, et appuient cette opinion sur le fait que les corps environnants se chargent négativement.

Dans le cas de la charge positive, on pourrait de même penser qu'une émission d'ions négatifs, par la surface éclairée, laisse la plaque chargée positivement. Mais, dans ce cas, il est impossible de constater aucune charge négative sur les corps environnants. Une petite lame métallique, placée entre les deux plaques en expérience, ne prend aucune charge sensible, si elle n'est pas éclairée, tandis qu'elle se charge *positivement* et non négativement, si elle reçoit des rayons ultraviolets directs ou réfléchis.

Une émission d'ions négatifs est donc bien difficile à admettre ici.

Quoi qu'il en soit, les deux phénomènes de charge positive et de décharge négative sont régis par les mêmes lois, que l'on peut résumer ainsi :

1° *Les rayons ultraviolets doivent frapper celle des deux plaques dont le potentiel est le plus bas;* l'éclairement de l'autre plaque n'influe pas sur le phénomène.

2° *L'existence d'un champ électrique est nécessaire* à la production du phénomène, et les lignes de ce champ doivent *converger vers la face éclairée de la plaque.* La plaque agissante, dont le potentiel est le plus élevé, doit être placée en regard de la face éclairée de la plaque réceptrice.

3° L'effet produit par les rayons ultraviolets, est d'*atténuer l'état de faux équilibre* existant entre les deux plaques, c'est-à-dire de diminuer la différence de potentiel existant entre elles.

4° Un nouvel état d'équilibre se produit, dans lequel cette différence de potentiel est toujours notable, et d'autant plus grande que les deux plaques sont plus éloignées.

5° Si on élève le potentiel de la plaque éclairée au-dessus de la valeur qu'il atteint sous l'influence du champ et des rayons ultraviolets, les plaques demeurent en faux équilibre dans l'état qui leur est imposé. Si, au contraire, on abaisse le potentiel de la plaque éclairée, il y a variation ultérieure de ce potentiel jusqu'à ce que la valeur d'équilibre soit atteinte de nouveau.

Sur la réduction des oxydes par l'aluminium : réduction des oxydes de chrome;

Par M. Em. VIGOUROUX.

A la suite des travaux de M. H. Moissan sur la réduction de l'anhydride borique par le magnésium, nous avons entrepris autrefois des recherches touchant la décomposition de la silice soit par le magnésium, soit par l'aluminium.

L'action des poudres de silice et de magnésium avait été successivement étudiée par Phipson, Parkinson, Gattermann qui constatait la production de très fortes explosions, puis par Winckler qui, même en ne chauffant que deux décigrammes de leur mélange, constatait que des gerbes de feu s'échappaient brusquement de ses tubes et les brisaient. Dès 1895 nous avons publié : 1° que ces explosions étaient dues à l'humidité qui imprégnait les poudres : en les desséchant, nous avons pu facilement engager, dans une même réaction, plusieurs centaines de grammes de mélanges ; 2° qu'il était inutile de porter la totalité de ces mélanges dans des foyers fortement chauffés, que la simple approche d'une allumette enflammée, susceptible de faire brûler quelques grains de magnésium, suffisait pour *amorcer* la réaction qui se propageait ensuite spontanément dans toute la masse ; 3° que la chaleur correspondante était capable de fondre l'élément mis en liberté. Actuellement, l'industrie fabrique aisément des métaux fondus en réduisant leurs oxydes respectifs par l'aluminium.

Pour l'exécution de certaines préparations de laboratoires, visant surtout la production de corps chimiquement purs, nous avons parfois éprouvé des difficultés dans la réalisation de fusions complètes, la déperdition de chaleur étant proportionnellement plus grande pour de petites masses mises en réaction, d'une part, et, d'autre part, l'apport d'éléments étrangers soit par les matières premières, soit par les parois des récipients, devant être nul, le métal n'est pas ici souillé de toutes ces impuretés qui contribuent à amener, pour les métaux industriels, un abaissement notable de leur point de fusion. C'est ainsi que si le chrome aluminothermique industriel offre le précieux

avantage de ne pas contenir de carbone, il présente, en revanche. deux grands inconvénients : celui de ne pouvoir être fabriqué qu'en grandes masses et de se présenter dans des conditions telles qu'il s'éloigne de l'état de pureté. Avec de nombreux expérimentateurs nous pouvons dire que de relativement fortes proportions d'impuretés ne sont pas rares, impuretés telles que silicium, aluminium, fer, scorie, etc., ce qui n'a rien d'étonnant si l'on considère que les masses de matières premières à mettre en œuvre sont en quantité tellement grande qu'il est bien difficile de la préparer dans un grand état de pureté.

Dans le cours de nos recherches, nous n'avons utilisé que des matières premières de très grande pureté, préparées par nous, comme dans le cas des oxydes de chrome dont nous parlons plus bas, et nous avons remarqué que, *toutes choses égales d'ailleurs, l'oxyde du métal à obtenir doit présenter un degré d'oxydation d'autant plus élevé que la quantité de chaleur nécessaire à la fusion est plus grande.*

En effet, le poids d'aluminium à brûler devant augmenter en raison de l'infusibilité du métal, c'est-à-dire de la quantité de chaleur à produire pour le fondre, le poids d'oxygène que doit apporter l'oxyde doit également augmenter en raison de ce même poids d'aluminium à brûler.

D'autre part, *un oxyde est d'autant plus facilement réductible par un même agent que son degré d'oxydation est plus élevé* (c'est-à-dire que Fe^2O^3 est plus facile à réduire que FeO, ce que les sidérurgistes n'ignorent pas). Pour ces raisons, nous avons pensé qu'il pourrait être possible de réaliser des préparations de chrome pur, en quantités réduites, dans les laboratoires, en incorporant au sesquioxyde pur Cr^2O^3, une certaine quantité d'anhydride CrO^3.

Notre sesquioxyde de chrome est obtenu en partant du dichromate de potassium cristallisé; nous le transformons en chlorure double de chrome et de potassium, en traitant par l'acide chlorhydrique additionné d'alcool, puis nous en précipitons le sesquioxyde au moyen de l'ammoniaque; nous le calcinons. Quant à l'anhydride, pour sa préparation, nous utilisons le procédé Duvillier qui consiste à traiter le chromate de baryum par l'acide azotique. Au moment de réaliser une expérience, l'anhydride est broyé dans un mortier en présence du sesquioxyde; après addition de l'aluminium en poudre, la masse y est rendue homogène au moyen du pilon, puis versée dans un creuset à

parois de magnésie aussi pure que possible. L'amorce est constituée par un mélange très fin d'anhydride chromique et d'aluminium.

Premier essai. — Nous prenons : sesquioxyde, 600gr; anhydride, 60gr; aluminium, 210gr. La réaction s'effectue sans projection, mais elle est lente (2 minutes environ); cependant la fusion s'est produite. Après refroidissement, on ne trouve que des nodules de métal disséminés dans la scorie; ils n'ont pu atteindre le fond du creuset. D'où température insuffisante.

Deuxième essai. — La proportion d'anhydride est augmentée (20 p. 100 par rapport au sesquioxyde, au lieu de 10 p. 100) et partant celle de l'aluminium. Nous mélangeons : sesquioxyde, 600gr; anhydride, 120gr; aluminium, 270gr. La réaction s'effectue avec plus de vivacité que la précédente, sa durée est plus faible : une minute à peine. Le culot est parfaitement fondu et complètement séparé d'avec la scorie; son poids est de 350 grammes, il présente les propriétés générales reconnues au chrome pur.

Analyse du chrome. — Un fragment de notre métal est dissous dans l'acide chlorhydrique et la liqueur limpide est évaporée à sec de façon à insolubiliser la silice. Le résidu est ensuite additionné d'acide azotique et évaporé à plusieurs reprises dans le but de chasser complètement le chlore combiné. Après cela, on ajoute encore de l'acide azotique et l'on projette du chlorate de potassium afin d'oxyder complètement le chrome et de le faire passer à l'état d'acide chromique. On filtre et l'on obtient la silice provenant du silicium susceptible d'être allié au chrome, ainsi que quelques autres matières insolubles pouvant provenir de la scorie. La liqueur est alors traitée par l'ammoniaque en excès qui, tout en laissant le chromate en solution, précipite le fer et l'aluminium à l'état d'hydrate. Le liquide résultant de la filtration ne contient plus que le chrome, que l'on précipite à l'état de chromate mercureux. Le résidu de silice et matières insolubles, après calcination et pesée, est traité par l'acide fluorhydrique et évaporé à sec. Une nouvelle pesée donne les matières autres que la silice; elles étaient en quantité négligeable. Le précipité calciné d'oxyde de fer et d'aluminium est de même vérifié à l'aide de l'acide fluorhydrique qui détruirait la silice susceptible de s'y trouver. Nous trouvons :

	I	II
Chrome p. 100.	98,40	98,54
Silicium p. 100	0,40	0,36
Aluminium-fer p. 100.	0,74	0,85
	99,54	99,75

Le précipité renfermant de l'aluminium et du fer a été calculé comme alumine.

En utilisant un sesquioxyde de chrome privé de toute trace de fer et une brasque de magnésie préparée par calcination de l'azotate pur, il nous a été possible de faire monter encore la teneur en chrome. Quoi qu'il en soit, nous n'avons pas trouvé de chrome présentant un aussi grand degré de pureté et nous avons pu facilement l'utiliser pour nos premières recherches sur les ferrochromes et étudier son action sur le chlorure de silicium.

Nouveaux essais de préparation du cuivre pur;

Par M. Ém. VIGOUROUX.

Dans le cours de nos recherches sur le siliciure de cuivre, ayant eu à effectuer un certain nombre de préparations de ce corps, nous nous sommes attaché à n'utiliser qu'un métal aussi pur que possible. A cet effet, notre choix s'est d'abord porté sur le cuivre électrolytique fourni par le commerce, puis nous avons préféré le préparer nous-même; mais la production de ce dernier, en proportion notable, dans notre laboratoire, exigeant un outillage spécial, nous avons imaginé le procédé suivant qui nous a permis d'obtenir assez rapidement ce corps à l'état de pureté et en quantité suffisamment grande.

Le principe consiste à réduire le chlorure cuivreux à l'aide de l'aluminium métallique, et cela en opérant par voie humide. Le chlorure cuivreux offrant les meilleures garanties de pureté, il est évident que le métal qui s'y trouve ne peut être que parfaitement pur. Le chlorure cuivreux est préparé par le procédé ordinaire : acide chlorhydrique additionné d'un peu d'acide azotique et cuivre en excès.

Ces matières premières sont d'abord vérifiées. Un fragment de quelques grammes de notre aluminium commercial se dissout dans l'acide chlorhydrique sans abandonner de résidu; sa solution, après peroxydation par l'acide azotique, prend bien une teinte rouge lorsqu'on le soumet à l'épreuve du sulfocyanure, mais le ferrocyanure ne lui imprime qu'une très légère coloration bleue. Le cuivre commercial que nous utilisons est sous forme de tournure; nous écartons, à l'aide d'une pince, les quelques impuretés solides qui le souillent, puis nous en dissolvons 1gr dans l'acide azotique. La liqueur bleue obtenue est suffisamment limpide et ne présente qu'un résidu blanc peu appréciable. Après élimination du cuivre et peroxydation du liquide restant, nous y provoquons un léger précipité rouille lorsque nous le traitons par l'ammoniaque. Enfin l'acide chlorhydrique, de même que l'acide azotique, décèle la présence d'un peu de fer.

La tournure de cuivre emplit des vases coniques à précipitation, mesurant de 20 à 25 centimètres de haut sur environ 12 centimètres de diamètre inférieur. On la noie aux deux tiers dans l'acide chlorhydrique et l'on chauffe le récipient doucement sur un bain de sable. Pour réaliser rapidement une solution concentrée de chlorure cuivreux, il est bon d'arroser fréquemment la tournure de quelques gouttes d'acide azotique de manière que l'attaque présente toujours une certaine vivacité. On obtient ainsi, en peu de temps, une liqueur épaisse, franchement noire, susceptible de se prendre en masse cristalline par refroidissement; mais cette masse peut être dissoute aisément, même à froid, par agitation et addition de quelques centimètres cubes d'acide chlorhydrique.

Cette liqueur noire est filtrée rapidement, à l'abri de l'air, au-dessus d'un flacon à large goulot renfermant une proportion d'eau bouillie très grande par rapport au volume de la solution de chlorure cuivreux. Le filtre retient la tournure de cuivre en excès et quelques impuretés solides. Si la liqueur chlorhydrique à filtrer est chaude ou si l'eau bouillie qui doit la recevoir n'est pas froide, la précipitation du chlorure cuivreux n'a pas lieu sur le champ; elle se fait lentement au fur et à mesure du refroidissement. On peut continuer à verser la liqueur noire dans l'eau bouillie tant que cette dernière ne prend pas une teinte foncée qui serait un indice de la présence d'un excès de chlorure cuivreux chlorhydrique.

La précipitation effectuée, le chlorure cuivreux, assez lourd, tombe

rapidement au fond du flacon. Le liquide surnageant est incolore, si l'on a employé de l'eau bouillie; il est légèrement vert si l'on a utilisé de l'eau non privée d'air. On laisse reposer une heure environ, on décante rapidement une première fois, puis on ajoute, pour la deuxième fois, une égale quantité d'eau distillée: la préparation présente, dès lors, les conditions favorables à la précipitation de son cuivre par l'aluminium.

Il est, dès ce moment, sans grand inconvénient de laisser le sel cuivreux se perchlorurer aux dépens de l'oxygène dissous dans l'eau et du peu d'acide qui reste, des expériences préliminaires ayant montré que l'aluminium déposait le chlorure cuivrique de même que le chlorure cuivreux.

On introduit donc, dans le flacon à large goulot, l'aluminium en gros fragments et en nombre aussi grand que possible, de façon que la précipitation soit rapide et, dans ce même but, on agite fréquemment le récipient. Pour 500^{gr} de tournure attaquée, le dépôt complet du métal s'est effectué en moins de 24 heures. La fin de l'opération est marquée par ce fait que le cuivre tombe rapidement au fond lorsqu'on secoue le flacon et que la liqueur surnageante présente une limpidité parfaite. Les fragments residuels d'aluminium sont enlevés à l'aide d'une pince en bois et le cuivre est lavé à grande eau, par décantation.

Pour éliminer les traces d'aluminium ou de tout autre corps qui pourrait le souiller, on le traite par l'acide chlorhydrique commercial pur, à l'abri de l'air, et l'on chauffe au bain de sable jusqu'à ébullition prolongée. Le précipité est ensuite lavé de nouveau à l'eau distillée jusqu'à réaction franchement neutre, puis à l'alcool. On obtient ainsi un métal d'aspect rougeâtre qu'on sèche et qu'on désoxyde complètement en le chauffant légèrement dans une nacelle en porcelaine introduite à l'intérieur d'un tube en verre parcouru par un courant d'hydrogène. Après refroidissement dans ce gaz, le cuivre se présente sous l'aspect d'une poudre brillante, d'un beau rouge saumon. Il ne reste qu'à le conserver dans un flacon bouché à l'émeri où il ne s'altère pas, à condition que les lavages aient entraîné les plus faibles traces d'acide chlorhydrique.

Un prélèvement de ce cuivre, au sortir de l'hydrogène, a été attaqué par l'acide azotique et l'azotate de cuivre formé a été évaporé en présence de l'acide sulfurique, ce qui l'a transformé en sulfate que l'on a

soumis à l'analyse électrolytique. A quelques centièmes pour cent près, le poids du cuivre prélevé a été retrouvé et, dans les eaux résiduelles, on n'a rencontré ni corps précipitable par l'hydrogène sulfuré, ni fer, ni aluminium, ni d'autre métal. Ce cuivre se présentait donc dans les conditions d'une complète pureté.

Remarques. — I. Les eaux de lavage du chlorure cuivreux précipité entraînent souvent du cuivre en quantité très appréciable ; il en est de même de l'acide chlorhydrique servant à laver le cuivre précipité. Il y a intérêt à traiter ces eaux par l'aluminium, malgré la présence et du fer et d'une grande quantité d'acide chlorhydrique libre qui doit consommer inutilement de l'aluminium. La précipitation du cuivre est d'ailleurs immédiate, ce qui permet de supposer que ce n'est pas l'acide chlorhydrique qui, le premier, agit sur le chlorure d'aluminium ou que cette réaction a lieu concurremment avec l'attaque du métal réducteur par le chlorure cuivreux.

Le cuivre ainsi obtenu peut contenir les impuretés métalliques accompagnant la tournure de cuivre, impuretés qu'a pu précipiter l'aluminium (fer, par exemple). Aussi un lavage de ce cuivre par l'acide chlorhydrique étendu paraît nécessaire.

II. — *Par le chlorure cuivreux et le fer* on a, de même, obtenu du cuivre pur. Nous avons fait usage de clous se dissolvant dans l'acide chlorhydrique, sans abandonner de résidu. Ces clous, décapés ou non, précipitent également bien le cuivre du chlorure cuivreux ; mais la réaction complète vis-à-vis de ce dernier sel ne l'est qu'imparfaitement vis-à-vis de ses produits d'oxydation. Aussi est-il nécessaire de ne laver qu'en présence d'eau bouillie. Après avoir retiré les fragments de fer non attaqué, on élimine les dernières particules par une ébullition du cuivre dans l'acide chlorhydrique étendu, comme précédemment. On ne retrouve pas trace de fer dans ce cuivre précipité.

III. — *Par le sulfate de cuivre et l'aluminium,* du cuivre est mis en liberté. Un échantillon d'environ 4 à 5^{gr} de ce sulfate ne se dissolvait pas entièrement dans l'eau chaude, le résidu insoluble abandonné était assez appréciable; de plus, la solution filtrée contenait beaucoup de fer (décelable par l'ammoniaque). On peut constater que du

cuivre se précipite pour tous les degrés de concentration de la solution de sulfate, mais cette action est lente, *surtout pour les solutions concentrées*. En essayant de l'activer par échauffement de la liqueur, on n'obtient pas de bien meilleurs résultats. La fin de la réaction est indiquée par la décoloration complète de la liqueur; or, des solutions étendues sont restées plusieurs jours sans se décolorer. Ce procédé semble le moins rapide de tous ceux qui ont été essayés.

IV. — *Par le sulfate de cuivre et le fer* on précipite également du cuivre. Des clous, décapés par différents acides ou simplement dépolis, ont été introduits dans des tubes à essais contenant une même solution *étendue* de ce sulfate. Le dépôt s'est effectué également bien dans les différents tubes, complètement, et dans le même laps de temps. Avec des solutions *concentrées,* il s'est formé sur les clous un dépôt de cuivre adhérent à la suite duquel la réaction s'est arrêtée. Ce dépôt est d'une adhérence telle qu'on peut le gratter fortement à l'aide d'un couteau sans parvenir à l'enlever. Il n'est pas foncé et pulvérulent, comme ceux des essais précédents, mais brillant et de couleur claire, de même que les dépôts galvaniques ou le cuivre fraîchement décapé.

Comme résultat pratique, il semble important de n'expérimenter que sur des solutions qui, saturées à froid, doivent être étendues d'au moins leur volume d'eau. La marche de l'opération est indiquée par la couleur du bain qui passe, peu à peu, du bleu au vert. Le lavage de ce cuivre précipité, à l'aide de l'acide chlorhydrique étendu, s'impose d'autant plus ici que le sulfate ferreux formé s'oxyde peu à peu en donnant du sulfate ferrique qui précipite dans la liqueur et vient se mélanger au cuivre.

L'expérience nous a montré que ces trois derniers procédés permettent aussi de préparer du cuivre absolument exempt de fer.

Des essais ont encore été effectués dans le but de précipiter par le zinc le même métal contenu dans le sulfate de cuivre. La précipitation est rapide et complète, mais le dépôt présente un aspect noirâtre.

En résumé, c'est par l'action de l'aluminium sur le chlorure cuivreux que nous obtenons les meilleurs résultats dans la préparation du cuivre pur.

L'analyse électrolytique, avons-nous dit, a amené, pour composition centésimale, des chiffres très voisins de 100. Finalement, en

effectuant une forte prise, nous avons pu atteindre 100 pour 100. Ainsi, dans une dernière opération, nous avons prélevé 0,8893gr, comme échantillon d'essai, et nous avons retrouvé 0,8893gr comme dépôt final à la cathode.

Séance du 7 février 1907.

ASSEMBLÉE GÉNÉRALE

PRÉSIDENCE DE M. LOISEAU

La candidature, comme membre honoraire, de M. Bertin, membre de l'Institut, directeur du Génie maritime, est mise aux voix et adoptée.

Le Fluor et les Huîtres;

Par M. CARLES.

Comme il est bien établi que le fluorure de calcium fait partie du squelette des vertébrés dont il confirme la solidité, nous avons toujours pensé qu'il existait aussi dans les écailles ou squelette externe des huîtres. A plusieurs reprises nous l'y avons recherché, mais sans résultats. Lorsqu'il y a quelques mois, nous avons dosé dans l'eau de mer 0gr012 de fluorures par litre, notre conviction s'est accrue et nous nous sommes mis alors à suspecter la fidélité de notre méthode opératoire. C'était celle-ci : les écailles plongées dans de l'eau chlorhydrique s'y dissolvaient peu à peu; puis, dans la solution filtrée et neutralisée par l'ammoniaque, on ajoutait un mélange d'acétate de potasse et de chlorure de baryum. Le soi-disant précipité fluoruré recueilli, séché et calciné, enfin chauffé doucement avec de l'acide sulfurique ne gravait jamais le verre.

Or, comme après MM. Berthelot et Moissan (1) nous avions constaté que le gaz fluorhydrique déplacé par l'acide chlorhydrique à froid gravait bien le verre; comme, d'autre part, nous avions vérifié que le fluorure de calcium précipité était soluble dans le gaz carbonique

(1) Dammer, t. I, p. 589, et Moissan, *Chimie minérale*, t. I, p. 80.

nous avons pensé que les résultats négatifs tenaient à ce que tout l'acide fluorhydrique déplacé par l'acide chlorhydrique était entraîné par le gaz carbonique au fur et à mesure de sa mise en liberté.

Pour le vérifier, les mêmes écailles calcinées et finement pulvérisées ont été mises à bouillir pendant deux heures dans de l'eau alcalinisée avec du carbonate de potasse et, à la fin, avec un peu de carbonate d'ammoniaque pour séparer la silice. Une partie des fluorures terreux devait être ainsi solubilisée. En effet, ce liquide lentement saturé par l'acide acétique en présence du chlorure de baryum a fourni un précipité qui a gravé légèrement, mais manifestement le verre. L'essai suivant a mieux réussi : 100gr d'écailles bien brossées pour enlever le sable siliceux et l'argile, puis concassées, ont été mises dans un vase à précipités avec de l'eau pure, un peu de chlorure de baryum et 60gr environ d'acide acétique cristallisable; puis le tout a été chauffé au bain-marie à 50°. Après douze heures, on a recommencé jusqu'à dissolution et tout a été filtré.

En principe, le fluor combiné au baryum et à la chaux devait être réuni au sable, aux membranes animales et autres insolubles. Voilà pourquoi la réunion de tous ces derniers, dûment lavés, a été calcinée et soumise ensuite à des digestions successives dans l'acide chlorhydrique, afin de dissoudre les fluorures. En réalité, en saturant le liquide fitré par l'ammoniaque, nous avons bien décelé les fluorures par gravure sur verre; mais en opérant de même avec la liqueur acétique filtrée, nous en avons retrouvé bien davantage. Voilà pourquoi, dans les essais définitifs, nous avons toujours reconnu urgent de réunir ces deux parts de fluorures dissous et indissous en une même liqueur neutre, si ce n'est légèrement alcaline.

Dans tous les cas, en agissant ainsi, nous avons constaté :

1° Que 100gr d'écailles d'huîtres fraîches comestibles d'Arcachon contiennent 0,012 de fluorures, soit exactement la dose qu'on trouve dans un litre de la même eau de mer;

2° Que 100gr d'écailles de moules en renferment sensiblement la même dose, encore 0,012;

3° Enfin, que 100gr d'huîtres fossiles (1) en contiennent un peu plus, soit 0,015.

(1) Ces écailles proviennent des coteaux de Sainte-Croix-du-Mont, commune située sur la rive droite de la Garonne à 45 kilomètres en amont de Bordeaux. Ces coteaux

Ces expériences nous confirment donc la nécessité de se méfier du concours simultané de l'acide chlorhydrique et du gaz carbonique pour dégager le fluor des matières animales aussi bien que minérales.

Elles nous confirment encore la solubilité relative des fluorures terreux dans les acides faibles, tels que l'acide acétique, où ils sont réputés insolubles.

Elles nous apprennent, enfin, que l'huître se sert des fluorures terreux de la mer pour assurer la dureté et la résistance de ses écailles, comme les vertébrés le font à terre pour leur squelette interne.

Sur le dosage iodométrique de l'acide borique;

Par M. L. BARTHE.

En 1894, je me suis occupé (1) du dosage volumétrique de l'acide borique et des borates. et j'avais montré à ce moment quelle était la modification à apporter à la méthode pour la rendre pratique et exacte. J'avais fait observer en même temps que si la glycérine permettait d'employer l'acidimétrie, en rendant à l'acide borique sa fonction acide, il était curieux d'observer qu'en présence de la glycérine, cet acide ne pouvait être titré par l'iodométrie : l'acide borique seul ou mélangé à la glycérine est incapable de libérer une quantité correspondante d'iode quand on le met en présence d'une solution d'iodate ioduré. La réaction n'est jamais totale, au moins dans les 48 heures qui suivent le moment où l'on a opéré le mélange d'acide borique, de glycérine et de solutions iodatées. Les températures de 10° à 25° n'ont aucune influence sur la vitesse de la réaction.

J. Prescher (2) a signalé que L.-C. Jones a proposé « d'effectuer le

sont à 50 mètres environ au-dessus du fleuve. Le banc des huîtres est à quelques mètres au-dessous du plateau supérieur, il a 6 à 8 mètres d'épaisseur, si bien qu'en son milieu on a pu creuser des grottes et des caves. Les gens du pays prétendent qu'il a environ 100 mètres de longueur sur 50 de largeur. Les vignes sont rarement en contact immédiat avec le banc, mais il y a quelques crus où les coquilles sont nombreuses dans le sol cultivé de la vigne. La présence de ces coquilles ne paraît pas avoir d'influence sensible sur la qualité des vins de cette commune, bien que la plupart soient des vins blancs légèrement doux, d'une très grande finesse et pour ce motif fort recherchés. On prétend seulement que les vins récoltés en terrains à huîtres deviennent plus brillants et plus aisément limpides que les autres.

(1) *Journal de pharm. et chim.*, 15 fév. 1904, p. 163.

(2) PRESCHER, *Archiv. de pharmacie*, 242, 1904, p. 203.

dosage volumétrique de l'acide borique par iodométrie en employant la mannite ». J'ai repris mes essais de dosage antérieur iodométrique de l'acide borique, non plus en présence de la glycérine alcool triatomique, mais en remplaçant celle-ci par la mannite, alcool hexatomique. Dans la pratique, en expérimentant avec un acide borique pur, desséché sous cloche au-dessus de SO^4H^2, et dans le vide, titré préalablement par l'acidimétrie et mélangé avec la sòlution iodatée iodurée (iodure de potassium, 30 parties; iodate de potasse, 4 parties; eau, q. s. p. 1000), la mannite ne m'a pas donné de meilleurs résultats que la glycérine. Dans les mêmes conditions de temps et de température, de 1 à 48 heures et de 10 à 25°, la réaction n'est jamais totale, et le déplacement de la quantité d'iode correspondante n'est pas complet.

En essayant de mettre à profit une observation faite à propos de la séparation de l'iode du brome par MM. H. Baubigny et P. Rivals (1), qui ont annoncé que l'acide borique agit à froid sur les iodures, et qu'en faisant intervenir, en justes proportions, $2MnO^2, H^2O$ provenant de la réduction de $KMnO^4$ par l'alcool, on obtient de bons résultats, j'ai répété mes expériences entre 10 et 25°, en présence de MnO^2 ainsi préparé et en proportions variables. Je n'ai pas obtenu de meilleurs résultats. Il est juste de dire que les auteurs précités, pour le cas spécial qu'ils ont en vue (la séparation des iodures et des bromures), conseillent de chauffer au bain-marie pour volatiliser tout l'iode, condition qui n'est plus applicable à un dosage volumétrique ordinaire.

Je considère donc que le dosage iodométrique de l'acide borique en présence de la glycérine et même de la mannite est impossible à réaliser dans les conditions que j'ai fait connaître, qui sont les conditions ordinaires d'expérimentation en usage dans les laboratoires.

Séance du 21 février 1907.

PRÉSIDENCE DE M. CARLES.

M. Arrivaut dépose sur le bureau de la Société un mémoire dont il demande l'impression. Ce mémoire a pour titre : « Contribution à l'étude des alliages de manganèse. »

L'examen de ce mémoire est confié à MM. Vèzes et Vigouroux.

(1) *C. R.*, 1903, 137, 650-653.

MM. Vèzes et Vigouroux sont élus commissaires chargés de l'examen de ce mémoire.

Théorie osmotique des Solutions;

Par M. M. VÈZES.

Cette communication sera publiée ultérieurement.

Séance du 7 mars 1907.

PRÉSIDENCE DE M. LOISEAU

M. Picart, directeur de l'Observatoire de Floirac, professeur à la Faculté des Sciences, est élu membre titulaire.

MM. Vèzes et Vigouroux déposent sur le bureau de la Société leurs rapports concluant à l'impression du mémoire de M. Arrivaut, ayant pour titre : « Contribution à l'étude des alliages du manganèse. »
Les conclusions de ces rapports sont adoptées.

Sur les bronzes à base de nickel;

Par M. Em. VIGOUROUX.

Le *bronze*, c'est-à-dire l'alliage de cuivre et d'étain, a joué un rôle considérable dans l'histoire de la métallurgie, et si l'*acier* a réussi à prendre la tête, lorsqu'on compare leurs chiffres respectifs de consommation, il faut bien reconnaître que le premier n'a pas encore son rival lorsqu'il s'agit de l'industrie spéciale de nombreux objets fabriqués. Sa grande importance explique et justifie les si intéressants travaux scientifiques auxquels ce corps a donné lieu, travaux qui

n'ont pas peu contribué à le faire connaître et à en développer les applications.

Cette simple considération amène à pressentir combien pourraient être fécondes en résultats pratiques les recherches que l'on orienterait sur un bronze d'une nature tout autre, c'est-à-dire sur l'alliage de l'étain avec ce métal que l'on appelle parfois le *cuivre blanc*, et plus communément le nickel, métal qui, par certains de ses caractères, tenant du cuivre d'une part et du fer d'autre part, viendrait apporter à ces sortes d'alliages des qualités de l'un et de l'autre et pourrait faire espérer des utilisations aussi nouvelles qu'insoupçonnées jusqu'à ce jour.

Malheureusement, les recherches sur ce genre de corps à l'état pur sont encore peu nombreuses, peut-être en raison de ce que, si le minerai de nickel n'est plus chose rare actuellement, c'est le métal chimiquement pur qui n'est guère répandu, à l'inverse du cuivre, et qu'il faut du temps et beaucoup de soin pour amener le nickel commercial à un état convenable de pureté.

Je me suis engagé dans la voie de ces recherches nouvelles et viens apporter aujourd'hui quelques résultats. Inutile de dire qu'ils ont été obtenus en n'utilisant que des métaux préparés par mes soins et dans un grand état de pureté.

L'étain commercial a été dépouillé du très peu d'impuretés qu'il retient encore, par les procédés classiques ; le nickel a été débarrassé non seulement de son silicium, cuivre, fer, etc., mais encore de son compagnon constant le cobalt, d'une façon aussi complète que possible.

Je ne ferai connaître, pour commencer, que les résultats d'un certain nombre d'essais (dont trois principaux), qui ont porté sur des alliages renfermant plus de 65 p. 100 d'étain.

Essai I. — Un premier alliage est préparé en prenant un poids d'étain de beaucoup supérieur à celui du nickel. Dans une nacelle en magnésie est versée de la poudre de nickel et au-dessus un petit lingot d'étain est posé. Le récipient ainsi chargé est introduit à l'intérieur d'un tube en porcelaine que l'on fait parcourir par un courant lent d'hydrogène, et le tout est chauffé dans un four Schlœsing. Après la chauffe, qui n'a pas duré plus de trois quarts d'heure et qui a amené le ramollissement du tube en porcelaine,

l'ensemble de l'appareil est abandonné à un refroidissement très lent.

Le produit résultant de cette première expérience se présente sous la forme d'un culot fondu, homogène à l'œil nu, ayant pour composition :

Nickel.	26,22	p. 100
Étain	73,64	—
	99,86	

C'est un lingot de nuance gris de fer, à texture cristalline, dur (difficilement rayé par une pointe d'acier), cassant (il suffit de le laisser tomber sur la pierre pour qu'il se brise) et facilement pilé au mortier d'Abich. Enfin il est *sonore* et sans action sur l'aiguille aimantée.

L'acide chlorhydrique le détruit d'une façon complète et le tout entre en dissolution; il en est de même de l'acide sulfurique. L'acide azotique en désagrège les fragments peu à peu et complètement, mais il n'y a pas dissolution; il apparaît une poudre blanche d'acide métastannique, en même temps que du bloc se détachent de petits fragments métalliques, brillants et d'apparence cristalline.

Essai II. — La proportion d'étain est augmentée; ce dernier, toujours sous forme de lingot, est posé sur la poudre de nickel et l'opération est conduite comme dans le premier essai.

Le culot, complètement fondu et d'apparence homogène en la plupart de ses points, renferme :

Nickel.	16,37	p. 100
Étain	83,65	—
	100,02	

Ce lingot est dur, cassant, à section grisâtre, tirant sur le bleu; il présente à la surface un certain nombre de soufflures dont les cavités sont emplies de nombreux cristaux parfaitement discernables à l'œil nu. Il ne manifeste pas la sonorité du précédent et n'agit pas sur le barreau aimanté. Les acides chlorhydrique et sulfurique le dissolvent à la façon du premier alliage; quant à l'acide azotique, il l'attaque avec dégagement de vapeurs nitreuses, apparition d'acide métastannique et d'un résidu métallique, cristallin, sans qu'il y ait dissolution de nickel.

Essai III. — La proportion d'étain à incorporer est portée à un taux encore plus élevé. Après opération et refroidissement, dans les mêmes conditions antérieures, on trouve un culot homogène titrant :

Nickel.	6,93 p. 100
Étain	92,71 —
	99,64

L'alliage, d'aspect blanc bleuâtre, ressemble suffisamment à de l'étain; il se laisse couper aisément, s'aplatit facilement, n'est ni sonore ni magnétique; toutefois, il manifeste une dureté un peu plus grande que ce dernier métal et présente une surface sillonnée de stries.

L'acide chlorhydrique l'attaque et le dissout complètement; de même l'acide sulfurique. L'acide azotique, à une teneur ne dépassant pas 50 p. 100, le ronge peu à peu en formant encore de l'acide métastannique et en isolant de nombreux petits grains métalliques. On ne trouve que très peu de nickel dans la liqueur nitrique.

L'*analyse* de ces alliages s'effectue par une attaque à l'eau régale très faible qui les dissout rapidement et complètement. Après évaporation au bain-marie jusqu'à siccité, de façon à chasser l'excès d'acide azotique, on reprend le résidu par l'acide chlorhydrique étendu. Dans cette nouvelle solution, l'étain est précipité à chaud par l'hydrogène sulfuré et, de la liqueur filtrée, le nickel est généralement éliminé au moyen de la potasse. Quelquefois il est transformé en sulfate double de nickel et d'ammoniaque et dosé par électrolyse.

Conclusion. — 1° Par action directe du nickel et de l'étain purs, on forme des alliages dont les teneurs respectives en étain sont : 73,64 p.100, 83,65 p. 100 et 92,71 p. 100, le reste étant uniquement constitué par du nickel; 2° le premier possède la particularité d'être *sonore*, comme certains bronzes ordinaires, et ils présentent tous les trois le caractère commun d'être *non magnétiques* (ce qui porte à admettre que le nickel ne s'y trouve pas à l'état libre) et d'abandonner, sous l'action de l'acide azotique, un résidu métallique d'apparence plus ou moins cristalline. Il va être démontré que ces différents résidus, issus d'alliages à teneurs variables, présentent la même composition et que cette dernière répond à la formule d'un composé défini.

Première étude d'un corps retiré de certains alliages riches de nickel et d'étain;

Par M. Em. VIGOUROUX.

Dans la précédente note, il a été montré comment on peut séparer des alliages de nickel et d'étain riches en ce dernier métal, des corps métalliques, d'apparence généralement cristalline, et il a été exposé qu'ils possédaient tous la même composition. Cette dernière répond à la formule NiSn qui exige :

Nickel	33,24 p. 100.
Étain.	66,76 —
	100,00

Pour *isoler* la substance NiSn, il suffit de prendre l'un quelconque de ces alliages et de le soumettre à des attaques alternées à l'acide azotique chaud et à la potasse caustique en fusion. On termine par un lavage final avec le même acide en solution étendue.

Le premier lingot, titrant 73,64 p. 100 d'étain, est concassé grossièrement puis traité, à chaud, par une solution d'acide azotique à 25 p. 100. Un peu de nickel entre en dissolution dès le début de l'opération, mais, au bout de peu de temps, il n'en passe que des quantités excessivement faibles. La majeure partie de l'acide métastannique est éliminée par décantation et le peu qui peut encore souiller le résidu métallique est enlevé par attaque, au creuset d'argent, à l'aide de la potasse caustique fondue. Trois traitements analogues sont nécessaires pour le départ de la totalité de l'étain libre. Le produit est lavé une dernière fois dans de l'acide azotique étendu, et finalement le résidu se trouve constitué par un nouvel alliage dans lequel la teneur en étain est descendue de 73,64 p. 100 à un chiffre voisin de 66,76 p. 100.

L'analyse donne, en effet :

	I	II
Nickel p. 100.	33,45	33,37
Etain —	66,88	66,26
	100,33	99,63

Le second lingot, au titre de 85,65 p. 100, est soumis au même traitement. L'acide azotique chaud, qui produit d'abord un dégagement de vapeurs rutilantes, ne dissout pas de nickel; ce n'est qu'après désagrégation complète du culot que ce liquide, continuant à agir, amène un peu de ce métal à l'état de solution. Après trois séries d'actions alternées, à l'acide azotique et à la potasse en fusion, la teneur du culot est descendue à 71,33 p. 100. Par une quatrième, plus énergique encore, suivie d'une digestion finale dans l'acide azotique bouillant, opérations qui ont pour effet d'entraîner un peu de nickel en même temps que beaucoup d'étain, la substance résiduelle est amenée à une teneur très voisine de la formule correspondant à NiSn. A partir de cette teneur, de nouvelles attaques ne font plus baisser la proportion d'étain.

On trouve alors :

	I	II
Nickel p. 100.	33,20	33,71
Etain —	66,06	66,41
	99,26	100,12

Le troisième lingot, d'une contenance en étain atteignant 92,71 p. 100, est attaqué de la même façon. Une solution chaude d'acide azotique, à une teneur ne dépassant pas 50 p. 100, lui enlève de grandes quantités d'étain à l'état d'acide métastannique et des proportions excessivement faibles de nickel. Par décantation, la majeure partie du composé stannique s'élimine encore et, par l'effet de la potasse caustique fondue, son élimination s'achève. En réitérant cette double action et en lavant finalement le résidu avec de l'acide azotique, on fait disparaître complètement l'étain libre. Le corps, isolé de ce troisième échantillon, répond encore sensiblement à la formule NiSn. L'analyse donne, en effet:

	I	II
Nickel p. 100.	33,97	32,79
Etain —	66,57	66,24
	100,54	99,03

Propriétés. — La substance NiSn se présente généralement sous la forme d'une poudre cristalline blanc d'argent, qui montre, au micro-

scope, des facettes brillantes très nettes et absolument dépourvues d'acide métastannique; sous l'action de l'air acide du laboratoire elle prend rapidement un aspect plus foncé. Son action est nulle sur l'aiguille aimantée. Sa densité, prise dans la glace fondante, est voisine de 8,44 (moyenne de trois déterminations) ; sa densité calculée serait 7,93: la formation de ce corps est donc accompagnée d'une contraction.

Le chlore n'agit pas à froid, mais, dès le rouge, il y a formation des deux chlorures et la nacelle se vide complètement; dans le tube, on constate la présence de paillettes de chlorure de nickel anhydre, le chlorure d'étain ayant été entraîné plus loin.

L'oxygène brûle ce corps au rouge avec incandescence; il apparaît dans la nacelle une masse fondue, verdâtre, mélange des deux oxydes de nickel et d'étain.

La vapeur de soufre, à chaud, transforme facilement les deux métaux en sulfure sans qu'il y ait incandescence.

L'acide chlorhydrique, étendu ou concentré, le dissout complètement en agissant d'une façon modérée; il en est de même de l'acide sulfurique, bien que son attaque soit un peu moins vive.

L'acide azotique ne produit qu'un effet nul lorsqu'il est dilué; à l'état concentré et bouillant, l'action qui se manifeste est encore excessivement faible; ce n'est que par une ébullition prolongée que le poids de ce corps peut être sensiblement diminué.

Dans l'eau régale, même peu chargée d'acide azotique, la dissolution du produit devient très facile.

Les alcalis, même fondus au creuset d'argent, ne décèlent qu'une action très lente. Les carbonates alcalins, en fusion dans le platine, sont dans le même cas; le fait est analogue pour les azotates alcalins fondus également.

C'est le chlorate de potassium qui, avant d'atteindre son point de fusion, désagrège et oxyde assez facilement la matière.

Le *mode général d'analyse* a été indiqué dans la note précédente; il n'a pas varié.

Conclusions et remarques. — 1° Certains bronzes purs, à base de nickel, contenant de 73,64 à 92,71 p. 100 d'étain, alternativement traités à chaud par l'acide azotique et la potasse caustique, subissent un abaissement graduel de leur teneur en étain (tout en ne se dépouil-

lant sensiblement que de ce dernier) et finissent par atteindre une limite fixe, la même pour tous, très voisine de 66,76 p. 100 et correspondant à la formule NiSn.

2° La substance non magnétique, répondant à cette composition et qui présente le caractère d'un composé défini, paraît constituer le seul corps, le plus chargé en étain, susceptible d'être isolé de tout alliage présentant une teneur centésimale comprise entre 66,76 et 100. Le composé défini nickel-étain le plus riche contiendrait donc ces deux métaux alliés dans les proportions respectives de 1 à 2.

Dès 1896, M. H. Gautier (1) établissait expérimentalement la courbe de fusibilité des alliages nickel-étain; et, en 1901, M. G. Charpy (2) attribuait à ces mêmes corps une constitution analogue à celle des alliages de cuivre et d'antimoine.

La courbe tracée par M. H. Gautier ne décèle rien de particulier pour le point se rapportant à la composition de notre corps NiSn; elle marque l'existence d'un maximum correspondant à un alliage ayant une teneur de 43 p. 100 de nickel (soit 57 p. 100 d'étain), ce qui permit au même auteur d'y signaler la présence du composé défini Ni^3Sn^2 qu'il déclare ne pas avoir isolé. Ce dernier se rencontrait donc dans des lingots renfermant des proportions d'étain inférieures à celles qui font l'objet de notre étude.

Quoi qu'il en soit, s'il n'est pas interdit d'opiner que les formules des corps susceptibles d'être rencontrés dans ces alliages ne représentent que des solutions solides, des eutectiques ou des mélanges isomorphes, il est du moins défendu de dire que ces sortes d'état soient le fait de la présence du nickel et de l'étain libres dans ces mêmes alliages. Outre qu'il deviendrait difficile d'expliquer certaines particularités nouvelles, la perte de la propriété magnétique du nickel, par exemple, les résultats de l'expérience suivante suffiraient seuls pour faire rejeter une telle hypothèse. Nous avons préparé un mélange de poudres de nickel et d'étain, respectivement dans les proportions voisines de 1 à 2 et nous l'avons chauffé légèrement au fond d'un petit tube à essai : à peine l'étain entrait-il en fusion qu'une *vive incandescence* se produisait, la totalité de la masse se transformait en

(1) H. Gautier, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. CXXIII, p. 109, année 1896.

(2) G. Charpy, *Contribution à l'étude des alliages*, p. 137, année 1901.

un culot complètement fondu et ce dernier abandonnait rapidement de très brillants cristaux, dès qu'on l'attaquait par l'acide azotique chaud.

Donc, dans ces sortes de bronzes, le nickel et l'étain existent réellement à l'état de combinaison.

La détermination des poids moléculaires et ses anomalies;

Par M. M. VÈZES.

Cette communication sera publiée ultérieurement.

Séance du 21 mars 1907.

PRÉSIDENCE DE M. LOISEAU

Première étude sur les alliages de cobalt et d'étain;

Par M. F. DUCELLIEZ.

Les alliages de cobalt et d'étain n'ont été que peu étudiés jusqu'ici. Ayant entrepris un travail sur ce sujet, j'ai préparé des culots contenant ces deux métaux en proportions différentes. La fusion a été effectuée, au moyen du four Schlœsing, dans une nacelle en magnésie, placée dans un tube en porcelaine, parcouru par un courant d'hydrogène. Le cobalt en poudre a été mis dans le fond de la nacelle et recouvert par un lingot d'étain.

Le métal employé est de marque Banca, analysé au laboratoire et ne contenant que peu d'impuretés. Le cobalt provient de cobalt en cubes, débarrassé de la silice et du carbone en le mettant en solution, des autres impuretés en le faisant passer à l'état de chlorure purpuréocobaltique, puis en lavant ce produit à l'acide chlorhydrique. Ce chlorure, amené en solution aqueuse, donne par la potasse un

précipité d'oxyde de cobalt anhydre; il suffit de laver ce précipité et de le réduire dans l'hydrogène, pour avoir du cobalt pur en poudre.

Les culots ont des aspects bien différents suivant leur teneur en étain. De 100 à 85 p. 100 d'étain ils se rapprochent de ce corps, on peut les couper; au-dessous de cette teneur, ils deviennent durs et cassants.

Culot I. — Il est de couleur gris clair avec des points brillants, il tombe en poussière au mortier d'Abich. Sa composition est :

Co	19,11
Sn	80,89
	100,00

Culot II. — La surface de ce culot présente l'aspect d'un réseau de lames cristallines, on peut le couper; il s'aplatit sous le marteau. A l'analyse, il donne :

Co	10,42
Sn	89,28
	99,70

Culot III. — Il a l'apparence de l'étain, dont il garde la grande malléabilité; il contient :

Co	6,35
Sn	92,91
	99,26

Ces trois lingots ne sont pas attirables à l'aimant; les acides chlorhydrique et sulfurique les attaquent complètement.

Composé CoSn. — Au moyen d'attaques appropriées, j'ai pu retirer de chacun des culots précédents un résidu métallique répondant à la formule CoSn. La composition calculée correspondant à cette formule est :

Co	33,24
Sn	66,76
	100,00

La succession des opérations à faire subir aux culots est la suivante :

1° Porphyrisation au mortier d'agate (au début, on casse le culot ou on le coupe en petits fragments).

2° Attaque par l'acide azotique à 25 p. 100 et bouillant. Le résidu est alors mélangé à de l'acide métastannique; pour se débarrasser de la majeure partie de ce dernier, on procède par lévigation.

3° On traite le résidu par de la potasse fondue dans un creuset d'argent.

4° Le produit est lavé à l'eau, l'alcool, l'éther; puis séché.

Le culot I, broyé au mortier d'Abich, contenait, après avoir subi deux fois les opérations indiquées : 71,12 p. 100 d'étain; 68,59 p. 100 après avoir été traité une troisième fois.

L'analyse donne, après une nouvelle série d'opérations :

Co	33,62	33,71
Sn	66,48	66,21
	100,00	99,92

Des attaques nouvelles diminuent alors légèrement le poids du résidu, mais ne modifient pas sa composition.

Le culot II, coupé en morceaux, se désagrège de lui-même dans l'acide azotique. Analysé après quatre séries d'attaques, il donne :

	1re ANALYSE	2e ANALYSE
Co	33,39	33,61
Sn	66,82	66,08
	100,21	99,69

composition que des attaques ultérieures ne modifient pas.

Le culot III, amené en morceaux, se désagrège comme le précédent, sous l'influence de l'acide azotique; traité un même nombre de fois, il donne à l'analyse :

Co	33,60
Sn	66,56
	100,16

Ce résidu a été attaqué, jusqu'à ce qu'il ne reste plus que le poids de matière nécessaire à un dosage; celui-ci a fourni :

Co	33,04
Sn	66,79
	99,83

Chaleur de formation de la combinaison CoSn. — Ce qui précède montre que l'étain et le cobalt se combinent dans la proportion simple de 2 d'étain pour 1 de cobalt; une expérience assez délicate à bien réussir montre que, de plus, dans ces proportions, l'union des deux métaux a lieu avec un fort dégagement de chaleur, portant la masse au rouge vif.

On fait un mélange intime, dans les proportions indiquées, de cobalt en poudre et d'étain grenaillé aussi petit que possible; ce mélange est placé dans un tube à essais. Si l'on porte au rouge, simplement à l'aide d'un bec Bunsen, un point du mélange, les deux métaux se combinent à cet endroit et l'on y constate l'incandescence. La réaction ainsi amorcée se propage dans tout le mélange en le portant au rouge vif.

Pour réussir, il faut : 1° que les deux métaux soient parfaitement mélangés; 2° que le cobalt soit réduit à fond. Cette deuxième condition est difficile à réaliser, car lorsque l'on chauffe, sans en éliminer l'air, le mélange d'étain et de cobalt, ce dernier paraît s'oxyder légèrement à la surface. Aussi faut-il opérer dans un tube fermé par un bouchon, livrant passage à deux tubes, l'un deux donnant accès à de l'hydrogène et faire passer ce gaz un certain temps, avant de commencer l'opération. Après l'expérience, lorsqu'elle a bien réussi, le tube est déformé; le contenu est fondu en grains collés ensemble.

Propriétés physiques de CoSn. — Cet alliage à formule définie se présente sous la forme d'une poudre grise, plus foncée que les culots lui ayant donné naissance; il n'est pas attirable à l'aimant. Sa densité théorique, 7,675, est plus faible que la densité trouvée, 8,950; cette dernière est même supérieure à celle du cobalt, le plus lourd des métaux qu'il contient.

Propriétés chimiques de CoSn. — Le chlore gazeux attaque

complètement l'alliage au rouge, sans incandescence; les chlorures se volatilisent.

L'oxygène réagit, avec incandescence, lorsque l'on place l'alliage dans un tube, porté préalablement au rouge et parcouru par ce gaz.

La vapeur du soufre donne, au rouge, des sulfures fondus, sans incandescence.

Les acides chlorhydrique et sulfurique attaquent complètement l'alliage.

L'acide azotique étendu ne l'attaque pas, même à l'ébullition; concentré et chaud, il l'attaque faiblement.

Les carbonates alcalins, les alcalis en fusion n'ont sur lui qu'une action lente.

Les oxydants fondus: azotates alcalins, chlorate de potassium, l'oxydent difficilement.

Analyse. — Pour analyser ces corps, on les a attaqués par l'eau régale faible en acide azotique; la solution a été évaporée partiellement au bain-marie, avec quelques additions d'acide chlorhydrique. Cette solution, étendue et bouillante, a été soumise à l'action de l'hydrogène sulfuré, jusqu'à refroidissement. Avant de filtrer le sulfure d'étain, elle a été mise au bain de sable jusqu'à disparition de l'odeur du réactif. L'oxyde d'étain provenant de la calcination du sulfure a été pesé.

La liqueur filtrée, soumise à l'évaporation et à l'action de l'acide sulfurique, a donné du sulfate de cobalt que l'on a pesé.

Quelques dosages de cobalt ont été contrôlés par l'électrolyse.

Conclusion. — 1° J'ai isolé un alliage de formule définie: CoSn, en traitant par l'acide azotique et la potasse des culots dont la teneur en étain varie de 100 à 66 p. 100.

2° J'ai montré que l'alliage CoSn est un composé exothermique.

3° J'ai étudié les propriétés de la combinaison CoSn.

Les ions et la dissociation électrolytique;

Par M. M. VÈZES.

Cette communication sera publiée ultérieurement.

Séance du 11 avril 1907.

PRÉSIDENCE DE M. LOISEAU

La Société décide de publier dans ses Mémoires une notice de M. J. Tannery sur P. Tannery, ainsi que la liste bibliographique des œuvres de ce savant. Cette liste, préparée par les soins de Me P. Tannery, sera uniquement réservée à nos Mémoires.

Séance du 25 avril 1907.

PRÉSIDENCE DE M. BAYSSELLANCE

Le vote sur la candidature de M. l'abbé Dubaquié, présenté par MM. Dubourg et Gayon, et sur celle de M. Chateau, pharmacien militaire, présenté par MM. Dubourg et Vèzes, est mis à l'ordre du jour de la prochaine séance.

Les bronzes à base de nickel;

III

Par M. Ém. VIGOUROUX.

Antérieurement (1), l'auteur du présent Mémoire a fait paraître deux premières études sur ces sortes de bronzes; nous exposerons aujourd'hui les résultats obtenus avec des corps renfermant des proportions d'étain comprises entre 0 et 40 p. 100.

Les préparations sont toujours effectuées au four Schlœsing chauffant un tube en porcelaine parcouru par un courant d'hydrogène pur et sec. A son intérieur se trouve une nacelle en magnésie dans laquelle le mélange des deux métaux est amené à fusion.

(1) Ém. Vigouroux, Les bronzes à base de nickel (*Procès-verbaux des séances de la Société des Sciences physiques*, 7 mars 1907) et : Première étude sur un corps contenu dans certains bronzes à base de nickel (mêmes procès-verbaux, 7 mars 1907).

1er essai. — On prépare un mélange voisin de 10 p. 100 d'étain. Ce métal finement grenaillé est mélangé avec du nickel en poudre; les deux corps sont comprimés en cylindres et ces derniers sont amenés à fusion. Le culot obtenu présente une texture homogène et une sonorité très perceptible; il est un peu magnétique; n'est pas susceptible d'être pilé; pour le fragmenter, il faut la lime. Il est composé de nickel, 91,19; étain, 9,01 p. 100. Total : 100,20.

L'acide chlorhydrique l'attaque complètement dès qu'il est un peu concentré; il en est de même de l'acide azotique commercial. Sous l'action de ce dernier très étendu d'eau (1 p. 100 d'acide), le nickel s'attaque surtout le premier et, dans le très faible résidu qu'on a pu recueillir, résidu s'altérant à l'air, la teneur en étain était déjà montée à 34,19 p. 100.

2e essai. — On élève la proportion d'étain et le culot est préparé dans les mêmes conditions que précédemment. Il est formé de :

Nickel p. 100	77,90
Étain p. 100	22,74
	100,64

Cet alliage présente une texture cristalline et une dureté assez grande : l'acier le raye difficilement et le mortier d'Abich le brise assez facilement; peu magnétique. L'acide chlorhydrique concentré le dissout complètement et l'acide azotique concentré, au contraire, abandonne une certaine quantité de résidu.

Environ 10 grammes de culot brut sont broyés et traités par une solution d'acide azotique à 10 p. 100. Une vive attaque se manifeste avec passage, en solution, d'une grande quantité de nickel et dépôt d'une substance cristalline, dense, accompagnée d'acide métastannique et d'une matière noirâtre qui, par lévigation, s'élimine partiellement avec ce dernier acide. Après reprise rapide dans la potasse en solution concentrée en creuset d'argent, il ne reste plus que de la matière noirâtre relativement légère que l'on sépare par décantation et 2 ou 3 grammes de beaux cristaux de couleur claire, tirant sur le brun.

Ces cristaux brun clair, qui n'agissaient plus sur l'aiguille aimantée, titraient :

	I	II
Nickel p. 100	59,04	59,61
Étain p. 100	40,05	39,54
	99,09	99,15

3e essai. — On porte la teneur en étain au-dessus de 30 p. 100, en opérant encore au four Schlœsing avec du nickel en poudre et de l'étain pur grenaillé. Le titre du culot est de :

Nickel p. 100	66,33
Étain p. 100	33,05
	99,38

Alliage bien fondu, très cassant, se broyant facilement au mortier d'Abich; faiblement magnétique.

Après lui avoir fait subir un broyage, on le soumet à une première attaque à l'aide d'une solution d'acide azotique à 15 p. 100 que l'on fait suivre d'un traitement à la potasse pour enlever un peu d'acide métastannique qui a été formé. L'analyse du corps isolé fournit alors les résultats I; une seconde attaque très prolongée à l'aide de l'acide azotique à 10 p. 100, également suivie d'un traitement à la potasse, amène encore l'apparition d'une matière bronzée, cristalline, répondant à la composition II.

	I	II
Nickel p. 100	59,37	60,22
Étain p. 100	40,27	39,71
	99,64	99,93

4e essai. — Un mélange d'étain en proportion encore plus grande et de nickel préparé comme dans le 3e essai, puis chauffé comme précédemment, a fourni un culot bien fondu de couleur bronzée, cassant, sonore, peu magnétique, particulièrement bien cristallisé, d'après l'examen de sa cassure qui rappelle celle du granit. Sa composition :

	I	II
Nickel p. 100	61,54	61,40
Étain p. 100	37,66	37,51
	99,20	98,91

11 gr. 80 du culot broyé sont soumis à l'action de l'acide azotique à 10 p. 100 en solution bouillante. L'attaque, moins vive que dans les cas précédents, entraîne encore le passage de nickel dans la liqueur et la formation d'un résidu métallique brun clair souillé d'un peu d'acide métastannique; on l'enlève par la potasse et l'on recommence cette série d'attaques, plusieurs fois, après avoir encore pilé le résidu. Lorsqu'il ne pèse plus que 5 gr. 3, c'est-à-dire lorsqu'il a été réduit à peu près de moitié, son analyse donne :

Nickel p. 100.	61,12
Étain p. 100.	38,54
	99,66

Une seconde attaque de 5 grammes de ce résidu par l'acide azotique à 15 p. 100, puis par la potasse, fournit 3 gr. 2 de matière dont l'analyse révèle :

	I	II
Nickel p. 100.	59,64	59,30
Étain p. 100.	40,75	40,99
	100,39	100,29

Une troisième attaque, effectuée sur la substance résiduelle, donne : 59,02 p. 100 pour le nickel, et 41,00 p. 100 pour l'étain; total : 100,02; ce qui montre la constance de sa composition.

Tous ces corps, ainsi isolés, répondent assez exactement à la formule du composé défini Ni^3Sn qui exige : nickel, 59,78 p. 100; étain, 40,22 p. 100.

Propriétés. — Le corps répondant à la formule Ni^3Sn présente généralement la couleur brun clair, lorsqu'il est en poudre qui fonce à l'air bien que lentement; les culots qui l'engendrent ont l'aspect d'autant plus bronzé qu'ils sont plus voisins de sa formule; sa nuance est absolument différente de celle du corps NiSn, étudié précédemment, qui tire plutôt sur le gris d'acier. Il n'est pas magnétique, bien que les culots qui l'engendrent le soient, et est soluble dans le nickel. Sa densité à 0 est de 8,98 (moyenne de trois déterminations); sa densité calculée serait 8,17 s'il y avait simple mélange.

L'oxygène l'attaque au rouge, mais lentement, en raison de la couche compacte d'oxyde, de couleur verte qui le recouvre. Le chlore

agit de même vers la même température et cela avec incandescence. A l'intérieur de la nacelle se trouve une masse fondue, jaune, brillante et, à l'extérieur, des paillettes également jaunes et brillantes, le tout constitué par du chlorure de nickel; le chlorure d'étain a distillé plus loin; par l'hydrogène sulfuré, après dissolution des produits contenus dans le tube, on n'en trouve pas trace.

L'acide chlorhydrique agit dès la température ordinaire, même lorsqu'il est étendu; dans le même liquide chaud, concentré ou non, la dissolution est complète bien qu'assez longue à s'achever.

L'acide sulfurique le dissout très rapidement à chaud; son action se manifeste même à froid; elle devient facilement complète.

L'acide azotique, lorsqu'il est étendu et froid, ne produit que peu d'effet; chaud, il agit légèrement; à l'état concentré et chaud, il fait apparaître de l'acide métastannique; toutefois, il serait très difficile de rendre complète l'attaque. C'est celui des acides auquel ce corps oppose le plus de résistance.

L'eau régale entraîne une dissolution rapide, sans résidu.

La potasse en solution n'a pas d'action; en fusion, son effet corrosif ne s'exerce que très lentement.

Conclusions. — 1° Des culots contenant jusqu'à 40 p. 100 d'étain et faiblement magnétique fournissent un corps répondant à la formule Ni^3Sn non magnétique;

2° L'isolement se fait à l'aide de l'acide azotique : il passe d'abord beaucoup de nickel et l'attaque est vive; il s'attaque ensuite du nickel et de l'étain, et l'action devient lente.

Ajoutons enfin qu'au-dessous d'une teneur en étain très voisine de 40 p. 100, les alliages nickel-étain préparés par nous sont magnétiques; pour des teneurs supérieures, tous les lingots que nous avons étudiés ne manifestent pas de propriété magnétique.

Action du silicium en excès sur le cuivre en présence d'un autre élément;

Par M. Émile VIGOUROUX.

En juillet 1901, nous avons résumé dans ces *Procès-verbaux* les résultats de nos recherches touchant l'action du silicium en excès sur

le cuivre en publiant que « la quantité maxima de silicium susceptible de rester combinée avec le cuivre était voisine de 10 p. 100 », chiffre qui correspond à la formule Cu^4Si.

Plus tard, M. Lebeau, dans les *Comptes rendus de l'Académie des Sciences* d'abord (15 janvier 1906), dans le *Bulletin de la Société Chimique de Paris* ensuite (5 octobre 1906), a recherché quelle influence pouvaient avoir la vitesse de refroidissement d'un mélange fondu de cuivre et de silicium et aussi la teneur en silicium total sur cette limite de siliciuration. Il en conclut que cette limite correspond bien à Cu^4Si.

Nous nous sommes demandé quelle pourrait être l'influence de la présence d'un tiers élément, mis en contact avec le cuivre et le silicium toujours en excès, au moment où on les fait entrer en réaction.

Les résultats nouveaux que nous présentons aujourd'hui se rapportent au plomb, au bismuth et à l'antimoine.

Influence du Plomb. — Les proportions utilisées sont les suivantes : cuivre pur préparé par le chlorure cuivreux et l'aluminium, 81,74 grammes; silicium cristallisé pur, 18,26 grammes. Total : 100 grammes. A ces 100 grammes, il est ajouté 10 p. 100 de silicium, ce qui porte le total à 110 grammes et ce poids de mélange des deux corps est additionné de 220 grammes de plomb pur de l'azotate, en petits fragments.

Les morceaux de plomb sont empilés dans une nacelle en porcelaine et, dans les interstices, le mélange de cuivre et de silicium est versé. La charge est introduite au milieu d'un tube en porcelaine que, durant la chauffe, parcourra un courant lent d'hydrogène pur et sec. Cette dernière s'effectue dans un four porté à une température oscillant autour de 1200° et sa durée est d'environ trois heures.

Après refroidissement, en même temps qu'un peu de plomb solidifié à l'intérieur du tube, on trouve dans la nacelle un culot fondu, constitué par une masse unique, mais dénué de toute homogénéité. Avant d'en poursuivre l'étude, il est jugé préférable de le soumettre à une nouvelle fusion. A cet effet, on le fragmente et on le chauffe une seconde fois en se plaçant dans les mêmes conditions précédentes.

Le nouveau lingot, arrivé à la température ordinaire, se présente constitué à la partie inférieure par une couche oblongue de métal manifestant la souplesse et la couleur bleuâtre du plomb et, figés du

côté de sa face supérieure, un certain nombre de nodules, plus ou moins circulaires, mesurant 20 millimètres de diamètre environ et deux ou trois millimètres d'épaisseur.

La couche inférieure, dépouillée aussi complètement que possible des dernières particules de ces nodules, présente la composition du plomb presque pur. L'analyse n'y révèle, en fait de silicium et cuivre, que les faibles proportions centésimales suivantes : silicium libre, 0,009; silicium combiné, 0,111; cuivre, 1,003. On les y trouve en dissolvant 30,673 grammes de ce plomb impur dans l'acide azotique, insolubilisant et filtrant. Le résidu renferme le silicium et la silice qui se séparent par l'eau acidulée d'acide fluorhydrique; la liqueur contient le plomb et le cuivre et ce dernier se dose par électrolyse, après précipitation du plomb par addition d'acide sulfurique.

Quant aux nodules de la face supérieure, ils sont soigneusement détachés du culot, avec la pointe d'un couteau, et soumis à une analyse qualitative préliminaire qui montre l'absence du plomb. Dans ces conditions, leur dosage s'effectue de la façon suivante : attaque par l'acide azotique étendu et chaud jusqu'à épuisement complet; insolubilisation en présence de l'acide chlorhydrique; reprise par ce même liquide étendu, afin d'entraîner tout le cuivre que l'on dose par électrolyse à l'état de sulfate; pesée du résidu de l'insolubilisation, puis lavage de ce dernier avec de l'eau fluorhydrique; ce qui disparaît est compté comme silice. Le second résidu est évalué en silicium libre dans ce cas et dans celui des deux métaux suivants. On en détermine facilement le poids. Ce dernier, retranché du poids du résidu total, fait connaître celui de la silice et partant celui du silicium combiné.

Les analyses de deux échantillons I et II d'environ 1 gramme chacun sont conduites de cette façon, avec introduction de cette variante que les deux résidus d'insolubilisation sont réunis après leur pesée et traités ensemble par l'eau fluorhydrique.

RÉSULTATS

	I	II
Cuivre p. 100.	83,40	84,00
Silicium combiné p. 100 . . .	9,53	9,35
Silicium libre p. 100.	6,40	6,40
Total.	99,33	99,75

En effectuant la somme du cuivre et du silicium combiné et en ramenant leurs proportions à 100, on trouve comme silicium combiné les chiffres respectifs de 10,25 pour I et 10,00 pour II. C'est donc le composé Cu^4Si qui se forme sous l'influence du silicium en excès en présence du plomb. Nous avons pu facilement l'identifier en traitant, par la potasse étendue, les nodules détachés du plomb : le silicium libre s'élimine et le siliciure de cuivre reste avec ses caractères.

Influence du bismuth. — Les proportions mises en œuvre sont les suivantes : cuivre, 81 grammes; silicium cristallisé, 28,50 grammes; bismuth, 200 grammes. Ces trois substances, en poudre grossière, sont mélangées à l'aide d'un mortier et tassées dans une grande nacelle en porcelaine que l'on chauffe ensuite dans les mêmes conditions précédentes.

Le résultat de l'opération est un culot bien fondu contenu dans la nacelle, pesant 280 grammes et ayant épousé la forme de cette dernière. Hors de la nacelle on trouve, du côté de l'orifice de sortie du tube, une certaine quantité de substance métallique qui n'est autre que du bismuth pur absolument exempt de cuivre et de silicium. Les deux produits se cassent facilement avec la main.

Une section du lingot retiré de la nacelle montre qu'il est constitué par trois couches : une première couche inférieure, abondante, lamellaire, blanchâtre et à reflets jaune pâle, présentant l'apparence du bismuth. Une seconde couche au-dessus et noyée dans la masse; de forme lenticulaire et à reflets rougeâtres, comme le siliciure de cuivre. Enfin, à la surface supérieure, une troisième couche d'aspect gris noir, semblable à du silicium cristallisé fondu ou fritté.

La couche inférieure, analysée rapidement, montre que l'on a affaire à du bismuth à peu près pur, ne renfermant que de très faibles proportions de cuivre et de silicium. On trouve, en effet : bismuth, 95,16; Cu, 3,28; silicium combiné, 0,37; silicium libre, traces.

La substance rougeâtre, la plus importante pour nous, est soumise à un dosage aussi rigoureux que possible. En conséquence, dans la masse concassée, les petits morceaux rouges sont triés à la pince, puis attaqués après porphyrisation. Un essai qualitatif ayant montré qu'ils ne renferment pas de bismuth, ils sont analysés comme un siliciure de cuivre ne contenant que du silicium en excès, les deux résidus d'insolubilisation étant réunis, comme dans le cas du plomb.

RÉSULTATS

	I	II
	—	—
Cuivre	83,80 p. 100	84,20 p. 100
Silicium combiné. .	10,84 —	10,78 —
Silicium libre . . .	5,30 —	5,30 —
Total. . . .	99,94	100,28

Ici encore, en effectuant la somme du cuivre et du silicium combiné et en rapportant à 100 les chiffres obtenus, on trouve une proportion de silicium combiné égale à 11,45 pour l'essai I et à 11,34 pour l'essai II. Ces chiffres cadrent suffisamment avec ceux qui correspondent à la formule du corps Cu^4Si.

Influence de l'Antimoine. — Les poids respectifs des matières premières engagées dans la réaction sont les suivantes : cuivre, 81 grammes; silicium cristallisé, 28,50 grammes; antimoine, 200 grammes. Ces diverses substances, la troisième en fragments, les deux premières en poudre grossière, sont mélangées et chauffées comme dans les opérations précédentes.

Après refroidissement, on trouve dans la nacelle un culot formé d'un seul bloc dans lequel les différentes substances qui le constituent paraissent disséminées d'une façon régulière. Du côté de la sortie du tube, des grains d'antimoine se sont déposés.

Dans le cas de ce métal, il n'est pas possible de séparer mécaniquement les différentes substances qui concourent à la constitution du culot. L'acide chlorhydrique, agissant à l'ébullition sur une certaine quantité de l'alliage grossièrement pulvérisé, ne produit pas d'action sensible non plus, d'où la séparation des différents constituants paraît difficile en cette occurrence.

Vu la difficulté d'écarter l'antimoine sans altérer le siliciure de cuivre, le lingot est soumis tel quel à l'analyse, ce qui fixera néanmoins sur les proportions relatives de cuivre et de silicium combinés. Une attaque énergique de deux échantillons d'environ 1 gramme chacun est effectuée par l'eau régale, pendant une demi-journée, dans des fioles d'Erlemmeyer. L'action terminée, les produits respectifs

chacun est effectuée par l'eau régale, pendant une demi-journée, dans des fioles d'Erlemmeyer. L'action terminée, les produits respectifs transvasés dans deux capsules sont évaporés à siccité et insolubilisés. La reprise est faite par l'acide chlorhydrique ; après filtration, on a sur le filtre la silice et le silicium en excès et, dans la liqueur, le cuivre et l'antimoine à l'état de chlorures. Une ébullition prolongée de leur solution étendue, additionnée de carbonate de soude en excès, suivie d'une forte acidulation par l'acide azotique après repos prolongé, sépare le cuivre à l'état de sel en solution et l'antimoine à l'état de composé oxygéné insoluble que l'on pèse. Le cuivre, transformé en sulfate, est dosé par électrolyse.

Nous trouvons :

	I		II
Cuivre	35,80	p. 100	36,00
Silicium combiné	3,60	—	4,10
Silicium libre	4,20	—	4,20
Antimoine	56,50	—	56,17
TOTAL	100,10	—	100,47

Ici encore, en totalisant le cuivre et le silicium combiné et en rapportant à 100 la proportion de ce dernier, on trouve pour l'échantillon I le chiffre 9,13, et pour le II, le chiffre 10,22.

CONCLUSIONS. — 1° En présence du plomb, du bismuth ou de l'antimoine, le silicium en excès réagit sur le cuivre seul pour donner naissance à un siliciure de cuivre ;

2° Ce siliciure n'est pas distribué de la même façon dans chacun des trois métaux : la majeure partie surnage, soit le plomb, soit le bismuth ; il paraît uniformément réparti au sein de l'antimoine ;

3° Les chiffres établissant la limite de siliciuration du cuivre y sont encore voisins de 10 p. 100 ; cela montre que, même en présence de ces éléments, c'est toujours le corps Cu^4Si dont on enregistre la formation ;

4° Enfin, les résultats précédents nous fournissent quelques renseignements sur le degré de solubilité du siliciure de cuivre dans le plomb, le bismuth et l'antimoine.

M. Manville commence une série de conférences sur la théorie électronique de la matière :

1re Partie : Décharge à travers les liquides. Ions électrolytiques; charge électrique des ions. Vitesse des ions.

Séance du 16 mai 1907.

PRÉSIDENCE DE M. CHADU

M. l'abbé Dubaquié et M. Chateau, pharmacien militaire, sont élus membres titulaires de la Société.

Sur deux passages du calcul différentiel et intégral d'A. de Morgan (1);

Par M. H. PADÉ.

I. La notion de coupure dans la définition des nombres irrationnels. — Dans son *Introduction à la théorie des fonctions d'une variable*, M. J. Tannery s'exprime ainsi : « ... J'ai débuté par l'intro» duction des nombres irrationnels. J'ai développé une indication » donnée par M. Joseph Bertrand, dans son excellent Traité d'arithmé» tique et qui consiste à définir un nombre irrationnel en disant quels » sont tous les nombres rationnels qui sont plus petits et tous ceux » qui sont plus grands que lui ; c'est de cette façon que les nombres » irrationnels s'introduisent le plus naturellement quand on traite de » la mesure des grandeurs incommensurables avec l'unité. » (Préface, p. IX, 1re édition, 1886.) Ce mode de définition des nombres irrationnels, désigné aujourd'hui sous le nom de *méthode de la coupure,*

(1) Ces remarques ont été communiquées, en janvier 1905, à M. Molk.

a réalisé un grand progrès en arithmétique et est adopté maintenant dans les meilleurs ouvrages.

Cette notion de la coupure semble devoir être attribuée à A. de Morgan, qui l'a donnée dans son ouvrage *The differential and integral Calculus* (Londres, 1836-1842).

De Morgan considère (p. 320 et 321) deux fonctions, $\varphi(x)$ et $\psi(x)$, qui tendent vers zéro, quand x tend vers a. Il peut arriver que, quel que soit e, le rapport

$$\frac{\varphi(x)}{[\psi(x)]^e}$$

ait zéro pour limite, quand x tend vers a; exemple : $\frac{\varepsilon^{-\frac{1}{x}}}{x^e}$ pour $x = 0$. Il peut se faire aussi qu'il y ait une *valeur critique* de e telle que, pour toute valeur de e supérieure à cette valeur critique, $\frac{\varphi(x)}{[\psi(x)]^e}$ soit infini pour $x = a$, et que, pour toute valeur de e inférieure à la valeur critique, $\frac{\varphi(x)}{[\psi(x)]^e}$ soit nul pour $x = a$; et quand e a la valeur critique, $\frac{\varphi(x)}{[\psi(x)]^e}$ peut, pour $x = a$, être soit nul, soit fini, soit infini. Par exemple, suivant que e est inférieur, égal ou supérieur à 1, $\frac{\log x}{(x-1)^e}$ est, pour $x = 1$, égal à 0, à 1 ou à l'infini; suivant que e est inférieur, égal ou supérieur à 0, $\frac{x^{-1}}{(\varepsilon^{-x})^e}$ est, pour $x = \infty$, égal à 0, à 0 ou à l'infini.

La *valeur critique* d'A. de Morgan est donc un nombre plus petit que les nombres e tels que le rapport $\frac{\varphi(x)}{[\psi(x)]^e}$ grandisse indéfiniment, quand x tend vers a, et plus grand que les nombres e tels que le rapport tende vers zéro, quand x tend vers a. Elle est ainsi définie par une coupure de l'ensemble des nombres.

Ce qui ajoute à l'intérêt de cette remarque, c'est qu'il n'y a aucun doute que Joseph Bertrand n'ait eu une très exacte connaissance de ce passage de l'ouvrage d'A. de Morgan. Ce passage se rapporte, en effet, justement à la formation des échelles de séries de plus en plus convergentes ou de moins en moins divergentes qu'il signale expressément dans son célèbre Mémoire sur les séries, paru dans le *Journal de Liouville* (VII, 1842, p. 36).

II. Une seconde notion extrêmement intéressante, qui se rencontre aussi dans le même ouvrage d'A. de Morgan, est celle de la convergence ou de la divergence plus ou moins accentuée d'une série.

De Morgan dit (p. 234), de deux séries $P_1 + P_2 + \ldots$, $Q_1 + Q_2 + \ldots$, qu'elles sont *comparables*, lorsque le rapport $\frac{P_n}{Q_n}$ tend, quand n grandit indéfiniment, vers une limite finie et différente de zéro; et, dans le cas où ceci n'a pas lieu, qu'elles sont *incomparables*.

Lorsque $\frac{P_n}{Q_n}$ grandit indéfiniment avec n, il dit que la série (P) est *incomparablement plus élevée* que la série (Q); si le rapport tend vers zéro, la série (P) est *incomparablement plus basse* (incomparably higher, lower) que la série (Q).

On ne manquera pas de rapprocher ces définitions si naturelles et si précises de celles adoptées bien plus tard par Cesàro, M. Pringsheim, etc.

Sur la siliciuration de l'argent et du cuivre;

Par M. Em. VIGOUROUX.

Antérieurement (1) l'auteur du présent Mémoire a publié les résultats de quelques-unes de ses recherches susceptibles de faire connaître les conditions dans lesquelles s'effectue la siliciuration des métaux sous l'action du chlorure de silicium. Aujourd'hui seront exposés les résultats obtenus en opérant sur l'argent et le cuivre.

Cas de l'argent. — Ce métal est utilisé à l'état de poudre assez fine et provient de l'action de l'aluminium sur le chlorure d'argent, action qui fournit un mode de préparation simple et rapide, conformément aux indications fournies ici même (2). Le chlorure de silicium chimiquement pur résulte de l'action du chlore sur le silicium cristallisé

(1) E. Vigouroux, Sur un nouveau mode de préparation d'un siliciure de cobalt (*Procès-verbaux*, 22 février 1906); d'un siliciure de nickel (*Id.*, 10 janvier 1907); d'un siliciure de chrome (*Id.*, 10 janvier 1907).

(2) E. Vigouroux, Sur le cuivre et l'argent; variante dans leur préparation (*Procès-verbaux*, 8 février 1905).

purifié. Par distillation fractionnée, après digestion avec de l'aluminium en poudre, il a pu être débarrassé des dernières particules de chlorure ferrique qu'il contenait et de très petites quantités de chlore libre.

Le métal en poudre est contenu dans une nacelle en porcelaine que l'on place à l'intérieur d'un tube de même substance chauffé par un four Mermet. Dans son orifice d'entrée s'engage une cornue tubulée à l'intérieur de laquelle pénètrent, à l'aide d'un bouchon, un tube à brome et un tube à gaz, ce dernier étant en communication avec une source d'hydrogène pur et sec. A son extrémité de sortie est relié un récipient sphérique en verre exposé à l'air, suivi d'un tube condenseur en verre autour duquel circule de l'eau froide, puis de deux flacons entourés de glace, ces deux derniers ne communiquant avec l'atmosphère que par l'intermédiaire d'une colonne desséchante au chlorure de calcium.

Dans une *première action*, 30 grammes d'argent sont mis en attaque dans la vapeur de chlorure de silicium, l'air contenu dans l'ensemble de l'appareil ayant été balayé par un courant d'hydrogène et le tube se trouvant porté à une température au moins égale au point d'ébullition de ce chlorure. On laisse la température s'élever peu à peu pendant trois heures environ, tout en évitant que le métal ne passe à l'état liquide. Ce n'est qu'au bout de ce laps de temps qu'on donne tout le gaz de façon à amener le culot à fusion. Finalement, on laisse refroidir dans la vapeur du chlorure de silicium et, dès le refroidissement complet, on balaie ce dernier à l'aide d'un courant rapide d'hydrogène pur et sec.

On trouve, dans la nacelle, un lingot parfaitement fondu recouvert d'une couche de chlorure d'argent que l'on détache à l'aide de l'ammoniaque, son poids est de 27 gr. 5; d'ou perte de 2 gr. 5 soit de 8,33 p. 100.

Dans une *seconde action*, 26 gr. 5 sont prélevés sur le lingot précédent, fragmenté, puis soumis à une nouvelle attaque pendant un temps à peu près égal. Après refroidissement, on trouve un produit également fondu pesant 26 grammes, mais non recouvert de chlorure d'argent d'une façon appréciable. Il est vraisemblable que, dès le début de la chauffe, le métal avait rapidement atteint son point de fusion par suite d'une trop forte élévation de température et le chlorure de silicium ne pouvait guère glisser à la surface de ce liquide.

RÉSULTATS

	I	II	III	IV	V	VI
	—	—	—	—	—	—
Cuivre p. 100.	97,04	96,80	96,80	96,72	97,45	97,40
Silicium combiné p. 100.	2,37	2,33	2,34	2,39	2,40	2,48
	99,41	99,13	99,14	99,11	99,85	99,88

Si l'on considère : 1° que, dans le cas où dans nos expériences le métal a absorbé du silicium à l'état combiné (cas du fer, nickel, chrome, etc.), la limite atteinte par sa siliciuration correspondait toujours à la formule d'un composé défini ; 2° que l'alliage cuivre-silicium considéré comme saturé est susceptible de renfermer un peu de cuivre libre, c'est-à-dire de donner un chiffre de silicium combiné inférieur à la limite vraie de siliciuration et cela en raison de ce que, dès que la quantité de silicium combiné atteint la proportion correspondante à l'eutectique cuivre et siliciure présumé l'alliage passe à l'état liquide et la surface de contact se trouve considérablement réduite, le chlorure siliciurant ne faisant que glisser sur la nappe fluide ; 3° que malgré cette cause d'erreur mettant le silicium en défaut, les chiffres indiquant la quantité maxima de silicium réellement entrée en combinaison dans ces circonstances ne sont guère inférieurs à 2,7 p. 100 ; nous admettrons que la limite de siliciuration du cuivre par le chlorure de silicium en excès tend vers la teneur centésimale 2,7, chiffre qui correspond au corps $Cu^{14}Si$. Telle est la formule que nous proposons comme limite inférieure de siliciuration du cuivre.

M. Manville continue l'exposé des origines de la théorie électronique de la matière :

2e Partie : Décharge à travers les gaz. Ions cathodiques. Ions de Lénard. Conséquences de leur existence sur l'état gazeux.

Séance du 30 mai 1907.

PRÉSIDENCE DE M. BARTHE

Le fluor dans les coquilles des mollusques non marins;

Par M. le Dr P. CARLES.

Il y a quelques mois (1), nous avons démontré que l'eau de mer contenait 0 gr. 012 de fluorures par litre et qu'on en trouvait dix fois plus dans les écailles d'huîtres et de moules prises dans cette eau.

Il nous a paru qu'il serait intéressant de savoir, à la suite, si les coquilles des mollusques d'eau douce courante, d'eau douce des marais et des mollusques vivant à l'air libre n'en contiendraient pas aussi.

Comme type des premières, nous avons pris les tests des moules du Tarn; des secondes, ceux des lymnées et planorbes des marais de Bordeaux; et enfin des derniers, ceux des escargots des vignes de Gironde et de Bourgogne *(Helix aspersa et pomatia).*

Le traitement de toutes ces coquilles est plus délicat que celui des mêmes organes des mollusques marins. Les escargots, en effet, libèrent sous l'action des acides une matière visqueuse qui gêne les filtrations et les dépôts. Les lymnées et planorbes s'enroulent si profondément dans leur cor de chasse, qu'on ne peut les en retirer. Les moules ont leur coquille si étroitement recouverte d'une pellicule noire silico-ferrugineuse qu'on ne peut en dégager les grains de sable microscopiques qui sont au-dessous dans les rainures.

Mais on a eu raison de toutes ces causes de gêne, en faisant bouillir les coquilles dans de l'eau de lessive caustique. Tout ce qui était de nature animale tendre a seul été dissous, tandis que le reste a été détruit par la calcination. Le calcaire seul a été respecté.

Le traitement subi à la suite par cette matière minérale est le même que celui qui a été décrit à propos des écailles d'huîtres et de moules.

(1) *Compt. rend. Acad. Sc.*, t. CXLIV, p. 437, 1907.

Finalement, le fluor s'est révélé dans les trois cas, avec les proportions suivantes :

	FLUORURES par 100 grammes
Moules du Tarn.	3 à 4 milligr.
Lymnées et planorbes.	2 à 3 —
Escargots de Gironde et de Bourgogne.	2 à 3 —

Ces résultats nous montrent :

1° Que les fluorures terreux font partie des écailles des mollusques non marins, mais en quantité notablement moindre que dans les marins;

2° Que le fluor est répandu plus qu'on ne le suppose dans les eaux de rivière et de marais;

3° Qu'il existe aussi dans les feuilles dont se nourrissent les escargots;

4° Que les fluorures terreux paraissent être un élément général de formation et de consolidation du squelette de tous les animaux qui en sont pourvus.

Étude des bronzes à base de nickel
IV

Par M. Emile VIGOUROUX

Dans des communications antérieures (1), nous avons fait connaître un certain nombre de résultats de nos recherches touchant l'action réciproque du nickel et de l'étain. Cet exposé résumera ce qui a trait aux alliages des deux mêmes corps pour des teneurs comprises entre 40 et 57 p. 100 d'étain.

Un *premier essai* obtenu en chauffant ces deux métaux purs, dans les mêmes conditions de température et de milieu indiquées précédemment, a fourni un culot titrant :

Nickel	53,76 p. 100
Etain.	45,34 —
Total. . . .	99,10

(1) Voir dans ces *Procès-Verbaux* les deux articles du 7 mars 1907 et celui du 25 avril.

Ce culot, bien fondu, présente des reflets légèrement bronzés, dus vraisemblablement à la présence du composé déjà décrit Ni^3Sn. A l'aide d'une solution d'acide chlorhydrique à 25 p. 100, après avoir broyé le lingot au mortier d'Abich, on attaque ce culot assez aisément; l'action est vive en commençant et dans la liqueur il passe de l'étain et une grande quantité de nickel.

Le résidu ainsi abandonné, après nouvelle porphyrisation, est encore repris par la solution chlorhydrique à 25 p. 100 à l'état bouillant. L'analyse de la substance non attaquée révèle les chiffres suivants :

	I	II
Nickel p. 100	52,15	53,05
Étain —	48,77	47,89
TOTAUX	100,92	100,94

Enfin, trois attaques successives, opérées dans les mêmes conditions et avec de l'acide chlorhydrique au même degré de concentration, fournissent respectivement les chiffres I après la première, II après la seconde, III après la troisième.

	I	II	III
Nickel p. 100	45,80	44,30	42,73
Étain —	55,68	55,70 (diff.)	57,20
TOTAUX	101,48	100,00	99,93

Après la troisième attaque, on n'avait qu'un résidu de 0,195 grammes.

Un *deuxième essai*, préparé avec du nickel en poudre et de l'étain grenaillé, a fourni un culot titrant :

Nickel	47,96	p. 100
Étain	52,71	—
TOTAL	100,67	

Ce lingot est sonore, cassant, très dur, difficilement rayé par l'acier, se brise en tombant sur le ciment et ne présente pas de cristaux facilement discernables; sa nuance est très légèrement bronzée, peut-être encore en raison de la présence de Ni^3Sn.

Les attaques à l'aide de l'acide azotique ne modifient pas sensiblement sa composition. Sous l'action de l'acide chlorhydrique en solution aqueuse en renfermant 5 p. 100, le résidu contient, après une première attaque, les résultats fournis par I; après une seconde, très prolongée, qui ne laisse que très peu de matière, ceux exprimés par II.

	I	II
Nickel p. 100	44,78	42,55
Étain —	56,00	57,28
TOTAUX	100,78	99,83

Un *troisième essai* est également tenté au four Schlœsing avec des proportions telles de nickel et d'étain que le culot fondu renferme environ 56 p. 100 de ce dernier.

La cassure de cet alliage est métallique, brillante, grenue; privée du reflet bronzé remarqué dans les deux culots précédents. Lingot très fragile, cassant entre les doigts et tombant en poussière lorsqu'on fait agir le mortier d'Abich.

Une attaque, effectuée encore à l'aide d'une solution aqueuse renfermant 25 p. 100 d'acide chlorhydrique du commerce, attaque assez vive, abandonne un résidu encore très faible dont la teneur en nickel et en étain est très voisine de celle des corps isolés précédemment.

Bref, pour des teneurs en étain comprises entre 40 et 57 p. 100, les bronzes à base de nickel nous ont abandonné, par des traitements appropriés, des corps de composition identique répondant assez exactement à la formule Ni^3Sn^2 qui exige :

Nickel	42,35 p. 100
Étain	57,65 —
TOTAL	100,00

Nous nous proposons de vérifier, par des essais physiques, si cette formule répond réellement à celle d'un composé défini.

Rôle de l'anatomie comparée dans la distinction des espèces de Cistes;

Par M. GARD.

Voir *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. CXLIV, 3 juin 1907.

Sur une formule remarquable du calcul intégral;

Par M. H. PADÉ.

Cette formule, qui a été donnée par Laguerre (*Journal de Liouville*, 1885), est la suivante :

$$e^{x}x^{-\alpha}\int_{x}^{\infty}e^{-z}z^{\alpha-1}dz=\frac{\varphi_n}{f_n}+\frac{(1-\alpha)\ldots(n-\alpha)}{x^{n+1}f_n}\int_{0}^{\infty}\frac{e^{-t}t^{n}dt}{\left(1+\frac{t}{x}\right)^{n+1-\alpha}};$$

n y désigne un nombre entier positif, x un nombre réel positif, φ_n et f_n des polynômes en x de degrés respectivement égaux à $n-1$ et n; les variables d'intégration z et t sont supposées réelles.

Son importance vient de ce qu'elle fournit l'exemple d'une fonction, celle qui est dans le premier membre, à laquelle correspond, d'une part, un développement en série entière en $\frac{1}{x}$ qui est divergent, et, d'autre part, un développement en fraction continue canonique, dont la $n^{\text{ième}}$ réduite est $\frac{\varphi_n}{f_n}$, qui est convergent.

Cette formule peut être établie par une méthode infiniment plus directe et plus simple que celle suivie par Laguerre, et déjà indiquée par M. Padé, dans son Mémoire pour le grand prix des sciences mathématiques en 1904, et dans une note des *Comptes rendus* du 11 décembre 1905. On en peut ensuite déduire tous les résultats relatifs à la convergence, l'équation aux différences finies ou infiniment petites auxquelles satisfait f_n, etc.

M. Ch. Pérez présente à la Société le résumé d'une brochure de M. le Dr Ballion, ayant pour titre :

Recherches sur les cercles mycéliens.

M. Manville continue l'exposé des origines de la théorie électronique de la matière :

3e Partie : l'ionisation des gaz et les expériences qui ont conduit à la notion d'électron.

Séance du 13 juin 1907.

PRÉSIDENCE DE M. BOULOUCH

La lumière ultraviolette rend-elle les gaz conducteurs?

Par Mme BAUDEUF.

Dans la dernière séance de la Société, M. Manville a exposé avec beaucoup de talent les diverses hypothèses au moyen desquelles les ionistes cherchent à expliquer le phénomène de l'ionisation des gaz par diverses causes au nombre desquelles a été rangée la lumière ultraviolette.

C'est là un sujet nouveau et délicat, et je crois être l'interprète de tous ceux qui l'ont entendu en disant tout de suite combien il s'acquitte brillamment de cette tâche ingrate, et combien doit être grand l'effort qu'il a dû faire pour y arriver.

Pour avoir une idée exacte de cet effort, il faut en effet s'être trouvé en présence de l'amas considérable des mémoires qui ont été publiés sur ce sujet; l'assimilation de tant d'expériences diverses et souvent contradictoires constitue un labeur effrayant; et pour arriver à grouper même un petit nombre de ces faits de manière à en faire un ensemble cohérent, ou seulement compréhensible, il fallait certainement beaucoup de dextérité.

M. Manville a donc été certainement obligé de choisir et d'éliminer tout ce qui pouvait nuire à l'idée générale qu'il voulait mettre en lumière.

Les expériences que l'on peut invoquer en faveur de l'ionisation des gaz par les rayons ultraviolets ne sont pas à l'abri de toute critique, et, en les étudiant avec un peu de soin, on pourrait y découvrir d'importantes causes d'erreurs.

Mais une telle discussion serait trop longue ici, et nous allons nous contenter de montrer que des mémoires mêmes de M. Lenard il résulte que ce point n'est pas encore élucidé.

Le mémoire publié dans les *Ann. der Physik und Chemie* (t. I, p. 486, 1900) est consacré surtout à l'expérience sur laquelle notre attention a été appelée dans la dernière séance : un courant d'air passe dans un cylindre de verre où il est soumis à l'action d'étincelles de 3 millimètres éclatant entre deux pointes d'aluminium, action qui s'exerce au travers d'une fenêtre de quartz, puis ce courant d'air passe entre deux cylindres de laiton coaxiaux dont l'extérieur est au sol, l'intérieur chargé et relié à un électroscope.

Dans ces conditions M. Lenard observe une diminution notable de la charge de l'électroscope, quel que soit le sens de cette charge.

Mais il y a un point qui paraît digne de remarque : en lisant ce mémoire intitulé pourtant « Effets produits par la lumière ultraviolette sur les corps gazeux », on est frappé de ce que l'auteur paraît éviter le mot *lumière ultraviolette ;* dans la suite du mémoire il emploie constamment le mot plus vague *wirkung* après avoir spécifié qu'il emploie comme source l'étincelle entre fils de zinc ou d'aluminium, produite par une bobine de grande dimension et condensée par des bouteilles de Leyde.

Et M. Lenard, loin d'affirmer que le phénomène est dû à la lumière ultraviolette, dit textuellement page 488, en remarquant que l'étincelle doit éclater à moins de 2 centimètres de la fenêtre de quartz : « Il en résulte qu'il ne s'agit pas d'une action de la *lumière ultraviolette ordinaire.* »

Donc, même d'après M. Lenard, l'action qu'il étudie dans ses expériences sur l'ionisation de l'air n'est pas l'action de l'ultraviolet ordinaire.

Cette idée se trouve encore précisée dans le mémoire suivant, *(Ann. der Physik,* t. II, p. 359, mai 1900). Ce mémoire, intitulé : « Rayons

cathodiques produits par la lumière ultraviolette, » commence par cette phrase : « L'effet de la lumière ultraviolette, d'expulser l'électricité *négative* des corps, est maintenant connu dans beaucoup de ses particularités. »

Plus loin, page 360, il admet le *caractère rigoureusement unipolaire de l'effet photoélectrique* mis, dit-il, hors de doute par MM. Elster et Geitel. »

C'est par le terme « Lichtelektrischen Wirkung » qu'il désigne toujours l'effet bien connu de déperdition négative.

M. Lenard admet donc que l'effet de la lumière ultraviolette est rigoureusement unipolaire. Mais on ne peut pas dire alors que cet effet soit de rendre l'air *conducteur*, car nous ne connaissons pas, jusqu'ici, de *conducteur* ne conduisant qu'une seule espèce d'électricité.

De plus, dans le mémoire précédent, M. Lenard avait montré que l'*effet* qu'il étudie décharge aussi bien les conducteurs chargés positivement, que ceux qui ont une charge négative ; or, ici, il admet sans difficulté que les rayons ultraviolets déchargent seulement ces derniers.

On ne peut accorder ces deux opinions qu'en remarquant que l'*effet* que M. Lenard étudie dans son mémoire de janvier, n'est pas, ainsi qu'il le reconnaît lui-même, un effet de la lumière ultraviolette.

Il dit encore page 362, en relatant une expérience de déperdition négative faite dans le vide extrême : « Cette expérience me semble démontrer que l'effet photoélectrique n'a rien à voir avec l'air. »

Si l'effet de la lumière ultraviolette sur les métaux n'a rien à voir avec l'air, il semble difficile d'admettre que l'ionisation de l'air puisse expliquer ce phénomène.

Enfin dans un mémoire plus récent (*Ann. der Physik.*, t. III, 1900), M. Lenard reprend ses expériences relatives à l'effet des étincelles d'induction sur la décharge des conducteurs, effet qui consiste en une décharge de ces conducteurs quel que soit le sens de leur électrisation et l'état de leur surface (on sait que l'état de la surface est au contraire très important dans le cas de l'action des rayons ultraviolets).

M. Lenard est si loin de comparer l'action qu'il étudie à ce qu'il appelle *Lichtelektrischen Wirkung* qu'il explique (page 302) que l'on doit prendre des précautions pour éviter les perturbations produites par la lumière ultraviolette, et fait remarquer qu'il recouvrait la fenêtre de quartz et les conducteurs d'une mousseline mouillée d'eau de savon qui arrête les rayons ultraviolets.

Contre l'opinion qui attribue à la lumière ultraviolette le pouvoir de rendre les gaz conducteurs, on peut encore citer les nombreux travaux de deux éminents physiciens MM. Elster et Geitel qui ont réfuté victorieusement M. Bichat lorsqu'il avait annoncé que la lumière ultraviolette déchargeait aussi les corps électrisés positivement.

Enfin, pour avoir une idée de l'opinion de MM. Rutherford et Zeleny, il suffit de citer un passage de chacun d'eux.

M. Zeleny dans un mémoire publié en juin 1901 dans la *Physical Review* (t. XII, p. 321), et qui a pour titre : « Influence de la température sur l'effet photoélectrique », constate une fois de plus que, même aux températures élevées, « *l'action de la lumière ultraviolette est sans effet appréciable sur les conducteurs chargés positivement* » et ajoute textuellement, à la fin de ce mémoire (p. 339) comme conclusion que « les effets qu'il a observés sont dus à des altérations se produisant à la surface du métal, et *non dans le gaz entre les électrodes.* »

D'autre part, M. Rutherford, dans un mémoire publié en 1898 dans les *Proceedings de Cambridje* (p. 401) est absolument d'accord avec Henry qui a cherché à mettre en évidence l'ionisation des gaz par la lumière ultraviolette et n'a obtenu que des résultats négatifs, même avec les vapeurs d'iode et d'iodure de méthyle, vapeurs qui deviennent très conductrices sous l'action des rayons de Röntgen.

En 1898, deux ans avant M. Lénard, M. Rutherford avait observé comme lui que si l'on fait passer sur un conducteur éclairé et chargé négativement un courant d'air animé d'une assez grande vitesse, cet air prend une charge négative, mais il ne paraît pas confondre ce phenomène d'électrisation de l'air avec la conductibilité.

Il dit, en effet, dans le même mémoire : « Pour obtenir la décharge » l'aide des rayons ultraviolets, la lumière doit tomber sur une surface » chargée négativement ; on n'obtient aucune décharge si l'on fait » arriver le faisceau de lumière entre les deux plateaux sans qu'il » tombe sur aucun d'eux. Sous ce rapport l'action de la lumière ultra- » violette est TRÈS DIFFÉRENTE de celle des rayons de Röntgen ou de » ceux de l'uranium... ».

On ne peut pas dire plus nettement que l'action de la lumière ultraviolette ne doit pas être confondue avec celle des corps qui rendent l'air conducteur.

Je sais bien que M. Manville n'ignore pas toutes ces opinions, et que s'il ne les a pas citées, c'est que pour exposer tout ce qui a été

fait sur le sujet seul de l'action de la lumière ultraviolette, il lui eût fallu une année entière s'il eût résolu d'entrer dans la critique des expériences.

Mais je tenais à rectifier l'idée qui paraissait se dégager de sa dernière conférence et d'après laquelle on aurait pu croire, tant elle était magistralement faite, que le sujet était clos sur ce point et la science fixée.

Je me fais presque un scrupule de rejeter dans le doute ceux d'entre vous qui avaient emporté de notre dernière réunion une idée qui, nettement et clairement exposée, pouvait paraître nette et claire. Mais malheureusement les schémas simples et commodes sont rarement d'un long usage, et une notion physique n'est en général simple que si elle est fausse, ou tout au moins insuffisante.

Il est cependant consolant de penser qu'il reste quelque chose à faire dans le domaine des ions et que les chercheurs ne peuvent pas encore se plaindre d'être venus trop tard dans un monde trop vieux.

Sur la solubilité réciproque de l'essence de térébenthine et de l'alcool aqueux. III. Courbes de séparation;

Par MM. M. VÈZES et R. BRÉDON.

I. Dans des notes antérieures(1), nous avons étudié les phénomènes de séparation en deux couches auxquels donnent lieu les mélanges d'essence de térébenthine et d'alcool aqueux, en nous bornant au cas où l'alcool aqueux titre au moins 92,5 degrés volumétriques. Cette étude nous a permis de préciser les limites de composition entre lesquelles peuvent varier ces mélanges sans risquer de se troubler par refroidissement, tant que celui-ci ne dépasse pas quelques degrés au-dessous de zéro.

La même méthode peut servir à élucider le problème inverse qui paraît également susceptible d'applications : étant donné un mélange d'essence de térébenthine et d'alcool, tels que ceux qui constituent le résidu de certaines opérations industrielles, dans quelles conditions

(1) *Procès-verbaux de la Société des Sciences physiques et naturelles de Bordeaux*, séances du 16 juin 1904 et du 28 juin 1906.

faut-il se placer pour en récupérer les constituants par addition d'eau ?

La solution de ce problème exige, tout d'abord, l'extension de nos recherches antérieures à des mélanges plus riches en eau. Nous avons, dans ce but, étudié, par la méthode déjà décrite, trois séries nouvelles de mélanges constitués au moyen de l'essence de térébenthine landaise, triplement rectifiée, dont nous avons déjà donné(1) les constantes physiques, et d'alcool à bas titre. Nous nous sommes bornés à l'étude des mélanges riches en alcool aqueux, les seuls qui eussent de l'intérêt au point de vue du problème que nous nous proposions de résoudre, les seuls aussi dont les températures de séparation fussent assez basses pour pouvoir être déterminées sans danger. Voici les résultats obtenus, figurés au moyen des notations déjà indiquées (2) :

VIII. ALCOOL à $v = 86°,4$	$y = 0,812$
POIDS D'ALCOOL A 86°,4 dans l'unité de poids du mélange	TEMPÉRATURE de séparation
$z = 0,510$	$T = +99,7 \pm 0,3$
0,669	$+85,3 \pm 0,3$
0,738	$+74,8 \pm 0,3$
0,784	$+64,6 \pm 0,4$
0,868	$+36,1 \pm 0,4$
0,924	$+0,9 \pm 0,4$
0,976	$-72,3 \pm 0,7$

IX. ALCOOL à $v = 82°,8$	$y = 0,768$
POIDS D'ALCOOL A 82°,8 dans l'unité de poids du mélange	TEMPÉRATURE de séparation
$z = 0,731$	$T = +102,0 \pm 0,3$
0,816	$+84,4 \pm 0,6$
0,916	$+40,0 \pm 0,5$
0,945	$+11,5 \pm 0,5$
0,963	$-14,8 \pm 0,8$

(1) *Loc. cit.*, 28 juin 1906.

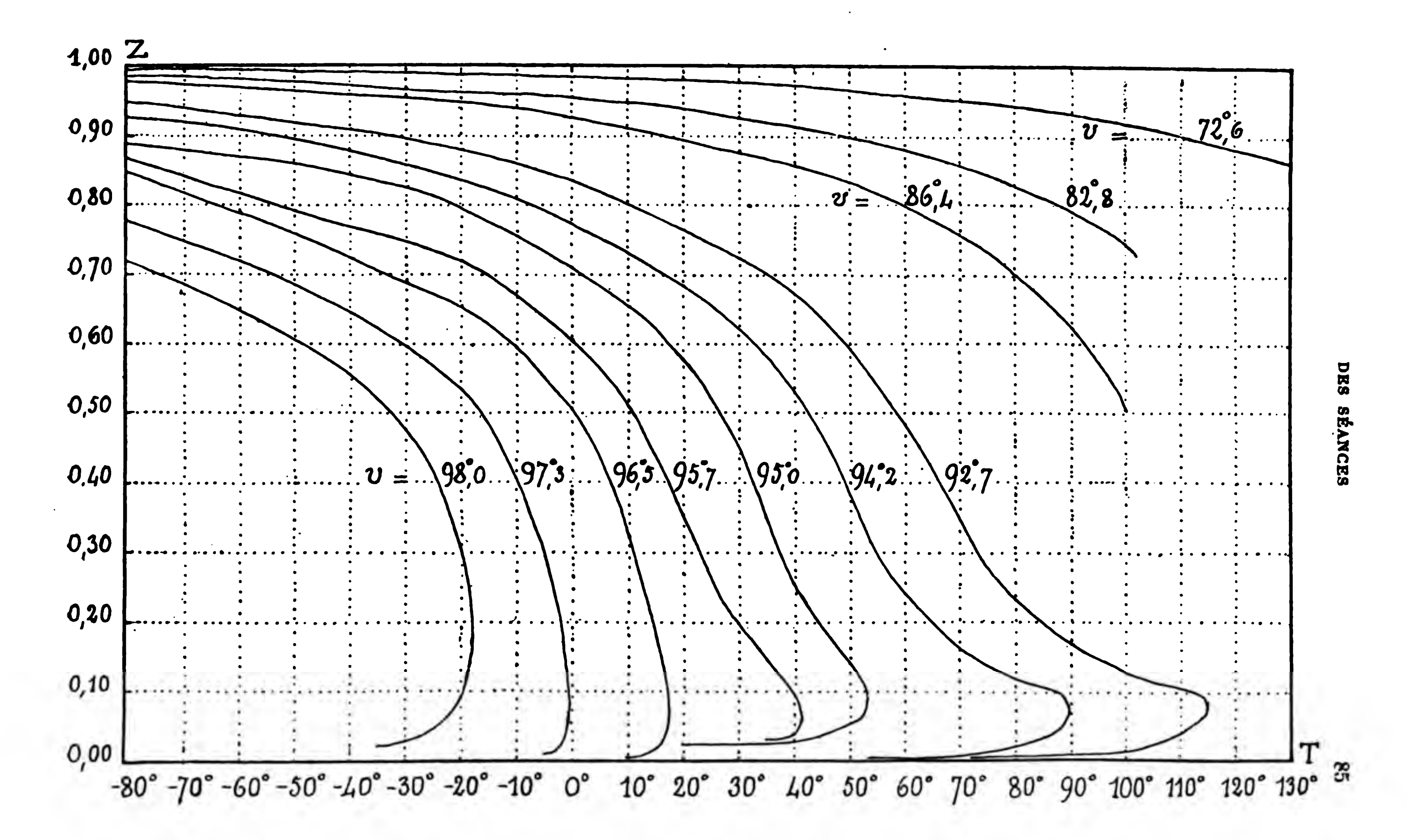
(2) Nous désignons par v le titre volumétrique ou degré alcoolique de l'alcool

X. ALCOOL à $v = 72°,6$	$y = 0,654$
POIDS D'ALCOOL A 72°,6 dans l'unité de poids du mélange	TEMPÉRATURE de séparation
$z = 0,859$	T supérieur à + 130°
0,883	+ 118,7 ± 1,2
0,928	+ 94,5 ± 0,5
0,942	+ 81,5 ± 1,5
0,980	+ 22,9 ± 0,6
0,986	— 2°,0 ± 1,0

La représentation graphique des nombres contenus dans chacun de ces tableaux fournit des courbes de séparation, analogues à celles que nous avons données antérieurement et présentant les mêmes caractères : plus l'alcool est aqueux, et plus est grande la proportion d'essence que l'on essaie d'y dissoudre (cette proportion ne dépassant pas 50 p. 100), plus il faut élever la température pour obtenir une solution homogène. Le graphique ci-contre reproduit l'ensemble de nos courbes antérieures et des courbes actuelles.

II. Les résultats ci-dessus, et le graphique qui les résume, permettent de compléter ainsi qu'il suit le tableau des isothermes de la surface de séparation des mélanges essence-alcool-eau, que nous avons antérieurement donné.

aqueux; y, le titre pondéral de cet alcool; z, le poids d'alcool aqueux contenu dans l'unité de poids du mélange; T, la température de séparation, avec l'indication de son écart par rapport aux deux températures lues t_1 t_2, dont elle est la moyenne.


Z
T
1,00
0,90
0,80
0,70
0,60
0,50
0,40
0,30
0,20
0,10
0,00
-80° -70° -60° -50° -40° -30° -20° -10° 0° 10° 20° 30° 40° 50° 60° 70° 80° 90° 100° 110° 120° 130°
v = 72°,6
82°,8
v = 86°,4
v = 98°,0
97°,3
96°,5
95°,7
95°,0
94°,2
92°,7

TITRE DE L'ALCOOL AQUEUX		PROPORTION D'ALCOOL AQUEUX DANS LE MÉLANGE						
VOLUMÉTRIQUE	PONDÉRAL	Isotherme − 20°	Isotherme 0°	Isotherme + 20°	Isotherme + 40°	Isotherme + 60°	Isotherme + 80°	Isotherme + 100°
v = 92,7	y = 0,893	z = valeurs	Valeurs	Valeurs	très	faibles	0,009	0,014
94,2	0,914	—	—	0,001	0,002	0,003	0,025	»
95,0	0,924	très	très	0,023	0,034	»	»	»
95,7	0,934	—	—	0,024	0,035	»	»	»
96,5	0,946	faibles	faibles	»	»	»	»	»
97,3	0,958	—	0,084	»	»	»	»	»
98,0	0,968	0,090	»	»	»	»	»	»
. . . . .	. . . . .	. . .	. . .	. . .	. . .	. . .	. . .	. . .
98,0	0,968	0,302	»	»	»	»	»	»
97,3	0,958	0,534	0,084	»	»	»	»	»
96,5	0,946	0,650	0,508	»	»	»	»	»
95,7	0,934	0,726	0,602	0,358	0,092	»	»	»
95,0	0,924	0,794	0,710	0,580	0,258	»	»	»
94,2	0,914	0,833	0,770	0,682	0,530	0,235	0,117	»
92,7	0,893	0,882	0,835	0,764	0,675	0,475	0,235	0,125
86,4	0,812	0,948	0,924	0,897	0,861	0,801	0,700	0,508
82,8	0,768	0,965	0,955	0,938	0,916	0,880	0,831	0,745
72,6	0,654	0,988	0,986	0,981	0,971	0,958	0,942	0,917

Sur la solubilité réciproque de l'essence de térébenthine et de l'alcool aqueux. IV. Mesures réfractométriques;

Par MM. M. VÈZES et R. BRÉDON.

I. On sait que lorsqu'on connaît la courbe de séparation d'un mélange binaire, la composition des deux couches capables de coexister en équilibre à une température donnée est fournie par les ordonnées des deux points de la courbe qui correspondent à cette température. Dans le cas d'un mélange ternaire, donnant lieu, non plus à une courbe, mais à une surface de séparation, la composition de ces couches correspond à deux points de l'isotherme de cette surface relative à la température considérée; mais la position de ces deux points sur l'isotherme n'est pas connue *a priori;* elle varie d'ailleurs

avec la composition brute du mélange ternaire employé : il y a donc lieu de la déterminer dans chaque cas par la mesure d'une donnée nouvelle.

Dans ce but, nous avons déterminé l'indice de réfraction, à la température de 25° et pour la raie D, d'un certain nombre de mélanges homogènes d'essence et d'alcool aqueux, préparés synthétiquement et par conséquent de composition connue. Voici les résultats obtenus, la composition de ces mélanges étant définie au moyen des mêmes notations que plus haut.

I. ALCOOL à $v = 99°,6$	$y = 0,993$
POIDS D'ALCOOL A 99°,6 dans l'unité de poids du mélange	INDICE de réfraction à 25°
$z = 1,000$	$n_D = 1,3596$
0,786	1,3803
0,580	1,4026
0,480	1,4138
0,380	1,4246
0,186	1,4456
0,095	1,4573
0,023	1,4650
0,000	1,4665

II. ALCOOL à $v = 96°,7$	$y = 0,951$
POIDS D'ALCOOL A 96°,7 dans l'unité de poids du mélange	INDICE de réfraction à 25°
$z = 1,000$	$n_D = 1,3612$
0,957	1,3651
0,804	1,3709
0,788	1,3807
0,580	1,4020
0,384	1,4246

III. ALCOOL à $v = 94°,7$	$y = 0,921$
POIDS D'ALCOOL A 94°,7 dans l'unité de poids du mélange	INDICE de réfraction à 25°
$z = 1,000$	$n_D = 1,3616$
0,956	1,3653
0,895	1,3711
0,785	1,3817
0,710	1,3896
0,680	1,3922

IV. ALCOOL à $v = 90°,6$	$y = 0,861$
POIDS D'ALCOOL A 90°,6 dans l'unité de poids du mélange	INDICE de réfraction à 25°
$z = 1,000$	$n_D = 1,3626$
0,979	1,3644
0,958	1,3662
0,895	1,3720
0,856	1,3755

II. Construisons pour chaque valeur du titre alcoolique v, la courbe reliant l'indice n_D à la composition z du mélange. A chacun des

tableaux ci-dessus correspondra ainsi, dans le plan défini par les deux axes rectangulaires ON, OZ, une courbe; il est aisé de voir que les courbes ainsi tracées diffèrent assez peu de lignes droites, et, de plus, qu'elles sont très voisines les unes des autres. Dans les limites où ont été effectuées nos mesures, c'est-à-dire tant que le titre de l'alcool ne s'abaisse pas au-dessous de 90° volumétriques, ce titre n'influe donc qu'assez peu sur l'indice des mélanges d'essence de térébenthine et d'alcool aqueux; de sorte que l'on peut considérer, d'une façon approximative, l'indice d'un tel mélange comme ne dépendant que de sa teneur z en alcool aqueux.

Cette constatation ne doit point nous surprendre; il résulte en effet des recherches de Van der Willigen (*Arch. du Musée Teyler*, t. II, p. 199; 1869) que l'indice de réfraction des mélanges d'eau et d'alcool varie peu lorsque leur teneur en eau varie de 0 à 40 p. 100; la courbe qui figure sa variation se trouve, dans cette région, au voisinage d'un maximum, comme le montrent les nombres suivants, relatifs à la raie D et à la température de 25° :

TITRE DE L'ALCOOL AQUEUX		INDICE DE RÉFRACTION
volumétrique	pondéral	à 25°
—	—	—
$v = 0,0$	$y = 0,000$	$n_D = 1,3328$
46,0	0,388	1,3563
61,7	0,539	1,3605
90,9	0,868	1,3626
99,4	0,989	1,3598

On voit par ces nombres que la loi approximative que nous venons d'énoncer, comme conséquence de mesures portant sur des alcools aqueux titrant au moins 90° volumétriques, reste encore vraie lorsque le titre de l'alcool aqueux s'abaisse jusqu'à 60° environ.

Il est possible, du reste, de ne pas tenir compte de cette loi approchée, et d'utiliser tels quels les nombres contenus dans les tableaux ci-dessus. Relevons, en effet, sur les courbes tracées dans le plan NOZ les valeurs de la concentration z qui correspondent à une même valeur n_D de l'indice; avec les valeurs correspondantes v du titre alcoolique, ces nombres définiront des mélanges d'essence, d'alcool et d'eau possédant le même indice de réfraction : dans le plan défini par les deux axes rectangulaires OV, OZ, ils nous permettront de construire des

courbes symbolisant la composition des mélanges d'égal indice. D'après ce que nous venons de voir, ces courbes sont très voisines de droites parallèles à l'axe OV. Voici, en effet, les nombres définissant les lignes d'égal indice correspondant aux indices 1,3600, 1,3700, 1,3800, 1,3900, 1,4000, 1,4100 et 1,4200 :

TITRE de L'ALCOOL AQUEUX		PROPORTION D'ALCOOL AQUEUX DANS LE MÉLANGE						
Volumétrique	PONDÉRAL	INDICE 1.3600	INDICE 1.3700	INDICE 1.3800	INDICE 1.3900	INDICE 1,4000	INDICE 1.4100	INDICE 1.4200
$v = 99{,}6$	$y = 0{,}993$	$z = 0.996$	0,893	0,790	0,696	0,604	0,513	0,423
96,7	0,951	»	0,903	0,794	0,696	0,598	0,510	0,424
94,7	0,921	»	0,906	0,802	0,702	»	»	»
90,6	0,861	»	0,917	»	»	»	»	»

III. Ces courbes étant connues, il devient facile de déterminer, par la mesure de leur indice de réfraction (à 25° et pour la raie D), la composition des deux couches en équilibre formées par un mélange donné à une température donnée. Il suffit en effet de construire, dans un même graphique défini par les deux axes rectangulaires OV, OZ, l'isotherme de la surface de séparation relative à la température donnée, et les deux courbes d'égal indice correspondant aux deux indices mesurés. Les points de rencontre de ces deux courbes avec l'isotherme fourniront la composition des deux couches en question.

Donnons un exemple de ce mode de détermination. Nous mélangeons, à la température de 11°75, 47 gr. 505 d'essence de térébenthine et 36 gr. 635 d'alcool à 94°7 volumétriques. Après agitation et repos à cette température, le mélange reste divisé en deux couches : on prend des échantillons de ces deux couches, et l'on en mesure les indices n_D, après avoir laissé leur température s'élever à 25°. On trouve ainsi :

Indice à 25° de la couche supérieure. . .	1,3926
— — — inférieure . . .	1,4575

Avec la température (11°75) à laquelle les deux couches se trouvaient en équilibre au moment du prélèvement des échantillons, ces données suffisent pour déterminer la composition des 2 couches.

Dans ce but, on construira dans le plan VOZ l'isotherme de 11•75. Cette courbe est définie par les nombres suivants, relevés sur les courbes de séparation que nous avons antérieurement publiées :

$v =$ 96,5 . . .	96,5	95,7	95,0	94,2	92,7	86,4	82,8	72,6
$z =$ 0,006 . .	0,280	0,487	0,647	0,722	0,795	0,909	0,945	0,985

En outre, le point de cette courbe correspondant au maximum de v est défini par les nombres suivants, obtenus par interpolation entre les courbes de séparation relatives à $v = 96{,}5$ et $v = 97{,}3$:

$$v = 96{,}8$$
$$z = 0{,}071$$

Construisons d'autre part, dans le même plan VOZ, la courbe d'égal indice correspondant à l'indice 1,3926 de la couche supérieure. Cette courbe, qui est sensiblement rectiligne, est définie par les nombres suivants, relevés sur les courbes tracées dans le plan NOZ eomme il a été dit plus haut :

$v =$	99,6	96,7
$z =$	0,671	0,673

Cette courbe rencontre l'isotherme de 11°, 75 au point

$$v = 94{,}8$$
$$z = 0{,}674$$

qui définit la composition de la couche supérieure. Celle-ci est donc formée de 32,6 p. 100 d'essence et de 67,4 p. 100 d'alcool à 94°,8 volumétriques.

Construisons de même, dans le plan VOZ, la courbe d'égal indice correspondant à l'indice 1,4575 de la couche inférieure. Celle-ci n'est définie que par le point

$$v = 99{,}6$$
$$z = 0{,}083$$

mais nous pouvons admettre ici qu'elle est rectiligne en parallèle à l'axe OV. Elle rencontre l'isotherme de 11°,75 au point

$$v = 96{,}8$$
$$z = 0{,}083$$

qui définit la composition de la couche inférieure comme formée de 91,7 p. 100 d'essence et de 8,3 p. 100 d'alcool à 96°,8 volumétriques.

IV. Comme contrôle de ces résultats, et en vue de nous rendre compte du degré d'exactitude dont ce mode de détermination est susceptible, nous avons déterminé le volume et la densité de chacune des deux couches, de manière à pouvoir calculer son poids :

	COUCHE SUPÉRIEURE	COUCHE INFÉRIEURE
Volume (à 11°,75)	59,5cc	40,5cc
Densité (à 11°,75)(1) . . .	0,8326	0,8613
Poids	49,54gr	34,88gr

De ces poids se déduisent les poids d'essence, d'alcool et d'eau contenus dans chaque couche, connaissant les proportions d'alcool aqueux contenues dans chacune d'elles

$$z = 0{,}674 \qquad \text{et} \quad z = 0{,}083$$

et la teneur en alcool de cet alcool aqueux, fournie par la transformation des titres volumétriques

$$v = 94{,}8 \qquad \text{et} \quad v = 96{,}8$$

en titres pondéraux :

$$y = 0{,}922 \qquad \text{et} \quad y = 0{,}950$$

On trouve ainsi :

	COUCHE SUPÉRIEURE	COUCHE INFÉRIEURE
Essence.	16,15gr	31,98gr
Alcool	30,78	2,75
Eau	2,61	0,15
	49,54	34,88

(1) Ces densités ont été mesurées à 15°, puis ramenées par le calcul à 11°,75, en admettant que la couche supérieure se dilate comme l'alcool aqueux à 95° (variation de densité de 0,00086 par degré), et que la couche inférieure se dilate comme l'essence (variation de densité de 0,00080 par degré) : double hypothèse que justifient, dans le cas actuel, le faible écart de ces deux coefficients de dilatation et la faible différence des températures envisagées.

quantités dont la somme doit donner la composition initiale du mélange brut (celle-ci se calcule de même au moyen des données initiales sachant que le titre volumétrique $v = 94,7$ équivaut au titre pondéral 0,921). On trouve ainsi :

	Mélange initial	Somme des 2 couches	Différence
	—	—	—
Essence	47,505gr	48,13gr	+ 0,63gr
Alcool.	33,750	33,53	— 0,22
Eau	2,885	2,76	— 0,12
	84,140	84,42	+ 0,28

Comme on le voit, les différences sont assez faibles pour que l'on puisse envisager la méthode ci-dessus indiquée comme donnant, au moins d'une façon approximative, la composition des deux couches en équilibre.

Rôle physiologique de la matière grasse dans les végétaux;

Par M. DUBAQUIÉ.

On a depuis longtemps signalé la présence de la matière grasse dans les végétaux supérieurs et admis qu'elle en est l'un des constituants normaux (1).

Plus récemment, on l'a dosée dans quelques végétaux inférieurs.

Mais sur le rôle physiologique de cette même matière grasse, « matière de réserve ou produit d'élimination, de dégénérescence, » nous n'avons encore que des données très incomplètes.

(1) On possède de très nombreux dosages de matière grasse relatifs aux plantes industrielles et alimentaires.

Dumas, Payen et Boussingault (*C. R.*, 1843) concluaient, à la suite d'une étude très étendue, que « la matière grasse ne se produit que dans les végétaux, où les animaux la puisent toute formée, pour l'utiliser eux-mêmes.

Müntz (1) établit que les graines, au moment de leur germination, consument leur matière grasse, qui se présente ainsi comme matière de réserve.

Duclaux (2), trouvant jusqu'à 30 p. 100 de matière grasse dans la levure vieille, parle de dégénérescence graisseuse.

M. Laborde (3) admet que « la proportion exagérée de matière grasse (30 p. 100 dans l'*Eurotiopsis Gayoni* vieilli sur milieu alcoolisé) pouvait bien être due simplement à une accumulation d'un produit normal de la nutrition intracellulaire au lieu d'être un produit pathologique ».

Plus récemment, M. Perrier (4), à la suite de quelques expériences sur des espèces peu nombreuses, mais dont les conclusions lui paraissent pouvoir être facilement généralisées, considère les matières grasses « comme des matières de réserve, dont la formation n'est pas en relation directe avec la nature de l'aliment ternaire offert à la plante elles se maintiennent à peu près constantes en présence d'un excès d'aliment; elles disparaissent au contraire dès que celui-ci vient à manquer dans le milieu ».

C'est relativement à ce rôle de la matière grasse que j'ai pu recueillir quelques observations, au cours de recherches qui avaient pour but de déterminer le processus physiologique et chimique de sa formation et de sa destruction.

Relativement au *manuel opératoire,* il y a lieu d'observer que le traitement préalable par l'acide chlorhydrique des matières à épuiser (5) diminue la quantité de graisse recueillie et en altère les propriétés chimiques.

La quantité de graisse recueillie après traitement chlorhydrique est toujours inférieure de 1/2 à 1 p. 100 à celle que donne l'éther par l'épuisement direct.

(1) Müntz, Études sur la maturation des graines (*Annales des Sc. nat.*, t. III, p. 68 1886).

(2) Duclaux, Nutrition intracellulaire, 3me mémoire (*Annales de l'Institut Pasteur*, t. III, p. 1889).

(3) Laborde, Thèse, Paris, 1896.

(4) Perrier, *C. R.*, 10 avril 1905.

(5) Duclaux (*loc. cit.*) emploie ce procédé indiqué par Nægeli.

On retrouve cette méthode parmi celles indiquées pour l'analyse des matières agricoles par la Conférence internationale (10 et 11 juillet 1909).

La graisse obtenue par le traitement ordinaire est plus fluide, moins colorée, plus odorante; son indice de saponification est moins élevé (5 et 6 p. 100).

La déperdition était à prévoir, car l'acide chlorhydrique hydrolyse partiellement la graisse, et la glycérine mise en liberté passe dans les lavages.

Plusieurs séries de cultures sur l'*Aspergillus* et l'*Eurotiopsis Gayoni* conduisent à la conclusion même de M. Perrier que la matière grasse est matière de réserve.

Les résultats suivants sont relatifs à l'*Aspergillus niger* végétant sur du liquide Raulin ordinaire.

AGE DE LA CULTURE (Jours)	RENDEMENT Moisissure sèche °/。 d'aliment consommé	MATIÈRE GRASSE °/。 de moisissure sèche
1	9	12,1
1 1/2	22	12,6
2	52	12
2 1/2	56	10
3	54	7,5
4	35	4
5	22	2,4
7	14	0,6
10	13	0,6
12	11	0,6

Ils sont représentés graphiquement par les courbes de la planche I, construites en prenant comme abscisses l'âge de la culture, et en ordonnées le rendement p. 100 de l'aliment en moisissure sèche et la matière grasse p. 100 de moisissure sèche.

On y remarquera: 1° que le maximum de matière grasse p. 100 est atteint avant celui du rendement;

2° Que le maximum de matière grasse correspond à la période (deuxième jour) où l'augmentation en poids de la moisissure est le plus rapide.

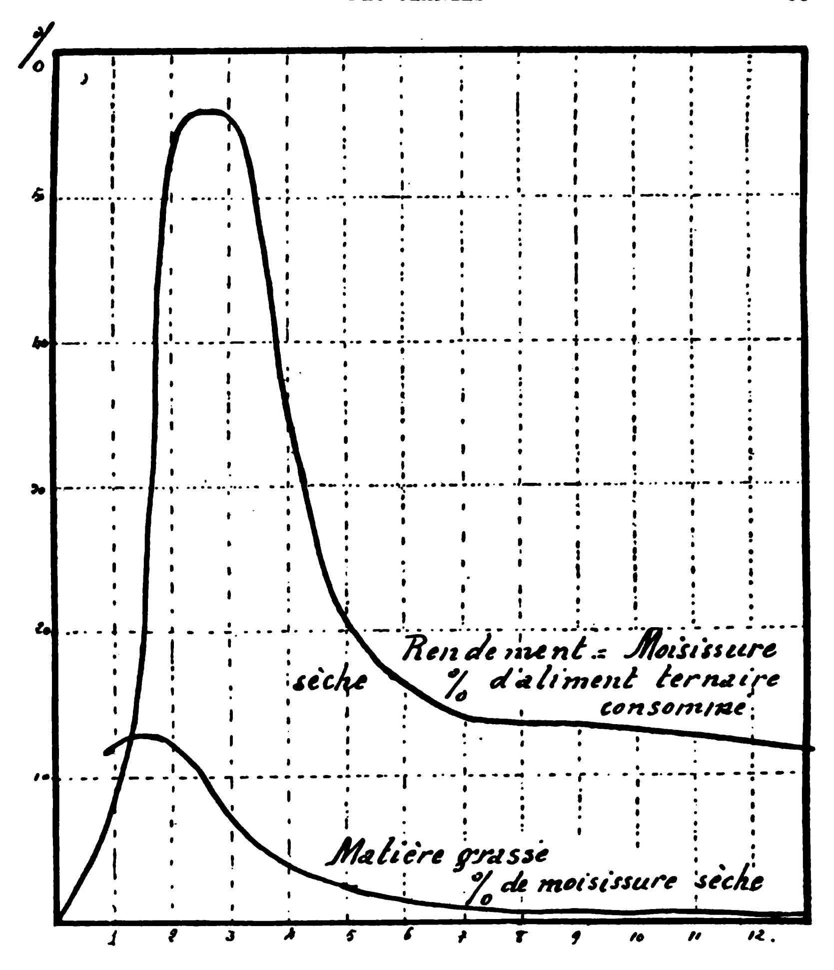


PLANCHE I.

La teneur en matière grasse est donc liée non à la richesse du milieu en aliment ternaire, mais à l'âge de la plante, à la phase où elle se trouve de son cycle germinatif; les conditions physiques exercent également une grande influence.

Si l'on renouvelle l'aliment, la teneur en graisse n'en continue pas moins de décroître, et même, en tenant compte de la moisissure jeune formée, toujours riche en graisse, la réserve grasse diminue plus vite sur le milieu ainsi renouvelé.

Un Aspergillus cultivé en grande surface est partagé en 3 fractions (au bout de trois jours).

1 est desséché et épuisé.

2 est placé dans une cuvette de dimension convenable sur le liquide déjà épuisé provenant de la première culture.

3 est placé sur du liquide neuf riche en sucre.

Au bout de trois jours, 2 et 3 sont moins riches en graisse que 1. La teneur en matière grasse (2,9 p. 100 et 3,2 est) légèrement plus faible dans 3 que dans 2.

De plus si l'on fait végéter l'Aspergillus pendant un mois dans de grands matras bouchés au coton, la matière grasse n'atteint plus que 1 p. 100 du poids de moisissure sèche, alors qu'il reste encore 1 gr. 5 de sucre par litre, tandis que la même moisissure, en cuvette, renferme 9 et 10 p. 100 de matière grasse au moment où elle achève de faire disparaître le sucre.

Si donc la matière grasse est matière de réserve, on ne peut affirmer, du moins pour la moisissure étudiée, que la matière grasse ne soit attaquée qu'après la disparition de l'aliment ternaire.

Il est à remarquer que l'addition de nouvelles quantités de sucre retarde la sporulation de quelque douze heures environ.

D'autre part, la sporulation correspond à une consommation rapide de matière grasse. Une culture de grande surface (*Aspergillus niger* sur cuvette 30 × 40), ayant été placée sur un plan légèrement incliné, la sporulation se déclare d'abord sur la région de la moisissure correspondant à la moindre épaisseur de liquide nutritif. Si l'on recueille alors, on trouve, par exemple, 4,9 p. 100 de graisse dans la partie sporulée, 6,5 dans la partie non sporulée.

La différence ne peut être attribuée qu'à l'état de végétation plus ou moins avancé, le liquide nutritif étant le même.

M. Manville continue l'exposé des origines de la théorie électronique de la matière :

4e Partie : Introduction à la théorie électronique de la matière.

Les substances radio-actives et la radio-activité de la matière.

Séance du 27 juin 1907.

PRÉSIDENCE DE M. CARLES

Deuxième étude sur les alliages de cobalt et d'étain;

Par M. F. DUCELLIEZ.

Dans une précédente communication (1), j'ai indiqué que le cobalt et l'étain sont susceptibles de s'unir dans le rapport de 2 d'étain pour 1 de cobalt en donnant la combinaison CoSn. Cet alliage a été retiré de lingots titrant plus de 66 p. 100 d'étain. Comme suite à ce travail, j'ai étudié des culots de teneur en étain inférieure à 57 p. 100 et j'ai pu en séparer un alliage dans lequel les deux métaux se rencontrent dans la proportion de 4 d'étain pour 3 de cobalt, ce qui conduit à la formule Co^3Sn^2.

Les lingots ont été obtenus comme précédemment à l'aide du four Schlœsing, la matière étant isolée du tube par une nacelle en magnésie. La facile oxydation du cobalt en poudre oblige à opérer dans l'hydrogène. Pour avoir des culots à forte teneur en cobalt bien homogènes, ce métal en poudre a été mélangé à de l'étain grenaillé aussi fin que possible; ce dernier métal a été amené à cet état en le brassant fortement pendant son refroidissement.

La chauffe a été effectuée de façon à dépasser la température de fusion et à maintenir un certain temps le culot à l'état liquide. Le four Schlœsing donne une température suffisante pour que les tubes cassés pendant la chauffe se ressoudent. (D'après des déterminations faites au laboratoire, on atteint environ 1450 degrés.) Le refroidissement a été lent et a eu lieu dans l'hydrogène.

Les analyses ont été conduites comme précédemment, l'étain étant pesé à l'état de sulfure, le cobalt à l'état de sulfate. Les chiffres trouvés pour le cobalt ont été fréquemment contrôlés par l'électrolyse du sulfate additionné d'ammoniaque.

(1) F. DUCELLIEZ, *Procès-verbaux des séances de la Société des Sciences physiques et naturelles de Bordeaux*, 21 mars 1907, et *C. R.*, 24 juin 1907, t. CXLIV, p. 1432.

Culot A. — Ce culot a une faible teneur en étain. La composition est :

	CULOT A.	
Cobalt	90,62	p. 100.
Étain	8,76	—
	99,38	

Il est plus dur et plus cassant que le cobalt. Il s'aplatit cependant au mortier d'Abich avant de se briser. Les fragments provenant de cette opération, tamisés et attaqués par l'acide azotique à 15 p. 100, donnent lieu à une attaque très vive à chaud, commençant à froid. Le résidu, débarrassé de l'acide métastannique par la potasse et par des lavages, est très faible : après quatre heures d'attaque, 10 grammes d'alliage n'en laissent que 3 décigrammes.

L'analyse assigne au résidu la composition suivante :

	UNE ATTAQUE	
Cobalt	40,22	p. 100.
Étain	59,36	—
	99,58	

Dans une autre opération analogue, 10 grammes de ce même culot ont fourni 5 décigrammes d'un résidu ayant pour composition :

	UNE ATTAQUE	
Cobalt	39,52	p. 100.
Étain	60,26	—
	99,78	

Ces deux analyses, faites avec des poids trop faibles d'une matière terne, ne présentant guère l'aspect des résidus ordinaires, ne peuvent servir que d'indication

Culot B. — La moyenne de deux dosages à résultats très voisins faits sur ce corps donne :

	CULOT B	
Cobalt	83,96	p. 100.
Étain	16,28	—
	100,24	

Il est cassant, se brise au mortier d'Abich. Les fragments tamisés ont été soumis à l'action de l'acide azotique à 15 p. 100. L'attaque est vive, le résidu, après traitement par la potasse, est faible : 6 décigrammes pour 10 grammes de matière, l'opération ayant duré six heures.

Le résidu se présente sous forme d'une poudre fine grise qui a pour composition :

	1re analyse	2e analyse
Cobalt.	42,34 p. 100	42,39 p. 100.
Étain	57,12 —	57,75 —
	99,46	100,14

Culot C. — Pour ce lingot, la teneur en étain a été augmentée. Il est plus fragile que le précédent, son analyse donne :

	Culot C
Cobalt	70,04 p. 100.
Étain.	29,25 —
	99,29

Un poids de 10 grammes de cette matière, cassé au mortier d'Abich et tamisé, a été soumis à l'attaque de l'acide azotique à 10 p. 100. L'attaque est vive, la liqueur se colore rapidement en rouge ; on observe ensuite la formation d'acide métastannique. Cette opération donne un produit noirâtre qui, après porphyrisation, a été soumis à l'action de la potasse fondue, elle se colore fortement en bleu. Après lavages pour éliminer la potasse et certaines matières grises légères, j'ai obtenu une matière brillante cristalline. A l'air, ce résidu se ternit légèrement et donne une poudre fine grisâtre.

Le poids du résidu provenant de cette attaque d'une durée de dix heures est de 2,5 grammes. L'analyse donne :

	1re analyse	2e analyse
Cobalt.	42,80 p. 100	42,42 p. 100.
Étain	57,18 —	57,30 —
	99,98	99,72

J'ai aussi attaqué ce culot par l'acide chorhydrique faible. L'attaque a été vive et le résidu moindre que celui obtenu par l'acide azotique; j'ai donc abandonné ces attaques à l'acide chlorhydrique.

Culot D. — Les deux métaux ont été avant fusion mélangés dans la proportion répondant à la formule Co^3Sn, soit 40,22 p. 100 d'étain. Après une première fusion, le culot a été broyé et fondu de nouveau; cette deuxième chauffe faite à température aussi élevée que possible a été suivie d'un refroidissement très lent. Le lingot présente dans le sens de sa longueur une cavité intérieure dont les parois sont tapissées par une matière brillante cristalline entourée d'une couche moins brillante. Une partie grise extérieure aux précédentes forme la masse du culot.

L'alliage très fragile a été broyé au mortier d'Abich et les fragments ont été tamisés; la poussière obtenue donne à l'analyse :

	Culot D	
Cobalt	60,01	p. 100.
Étain	39,88	—
	99,89	

L'acide azotique à 15 p. 100 attaque vivement ce corps au début; au bout de 10 heures le résidu nettoyé pèse 2 grammes et provient de 10 grammes de matière. Il donne à l'analyse :

	1re attaque	
Cobalt	47,80	p. 100.
Étain	51,36	—
	99,16	

Une nouvelle opération identique réduit au quart le poids du résidu précédent. On obtient alors :

	2e attaque			
	1re analyse		2e analyse	
Cobalt	42,20	p. 100	41,42	p. 100.
Étain	57,48	—	57,75	—
	99,68		99,17	

Culot E. — Très fragile, il se casse en tombant sur la brique ; il est de couleur gris clair.

Il a pour composition :

	Culot E
Cobalt	48,72 p. 100.
Étain	51,96 —
	100,68

J'ai fait subir à ce culot les mêmes opérations qu'aux précédents ; cependant il n'a pas été nécessaire de traiter le résidu par la potasse. Pour enlever l'acide métastannique, j'ai porphyrisé le résidu humide et je l'ai lavé plusieurs fois en décantant ; j'ai obtenu ainsi un résidu brillant très propre. Dans ces conditions, 10 grammes de matière m'ont donné 6 gr. 8 de résidu.

	Analyses	
	1re analyse	2e analyse
Cobalt	41,31 p. 100	42,57 p. 100.
Étain	57,84 —	57,06 —
	99,15	99,63

Culot F. — Les résidus des culots étudiés jusqu'ici ont à peu près la même composition ; le culot F a été obtenu en fondant de l'étain et du cobalt mélangés dans cette proportion ; son dosage donne :

	Culot F
Cobalt	41,83 p. 100.
Étain	57,25 —
	99,08

Il est particulièrement cassant, brillant ; sa surface cristalline est composée de lamelles juxtaposées ; l'intérieur est homogène. Au mortier d'Abich, il se brise avec la plus grande facilité, en donnant une poussière brillante ressemblant aux résidus obtenus après attaque. Cette poussière, mise au contact de l'acide azotique à 15 p. 100, ne donne pas l'attaque vive constatée au début des attaques précédentes.

Il entre un peu de cobalt en solution. Le résidu est formé de grains légèrement plus gros que ceux des résidus précédents; il n'a pas été attaqué par la potasse fondue, car l'acide métastannique en petite quantité s'élimine dès les premiers lavages. Le poids de matière soumise à l'attaque étant 10 grammes, j'ai obtenu un résidu de 8 gr. 8 donnant à l'analyse :

	1re attaque	
	1re analyse	2e analyse
Cobalt	41,48 p. 100	42,86 p. 100.
Étain	57,85 —	57,18 —
	99,33	100,04

La composition est restée sensiblement constante. Après porphyrisation et nouvelle attaque de longue durée, le résidu réduit à 7 gr. 05 donne à l'analyse :

	2e attaque
Cobalt	42,86 p. 100.
Étain	57,58 —
	100,44

Comme vérification, les différents résidus mis ensemble ont été porphyrisés et attaqués d'abord par l'acide azotique à 25 p. 100, puis par la potasse : de 16 grammes leur poids est passé à 12. L'analyse a donné :

	3e attaque
Cobalt	42,65 p. 100.
Étain	57,95 —
	100,60

C'est sur ce produit que j'ai déterminé les propriétés physiques et chimiques du résidu.

Composé Co^2Sn^2. — Les culots de teneur en étain variant de 0 à 57 p. 100, attaqués par l'acide azotique et la potasse, s'il y a lieu,

donnent donc des résidus de composition peu variable correspondant à la formule Co^3Sn^2 dont le pour cent calculé est :

	FORMULE CALCULÉE
Cobalt.	42,35 p. 100.
Étain	57,65 —
	100,00

Le poids de Co^3Sn^2 obtenu après attaque augmente avec la proportion d'étain, la fragilité des culots également; cette propriété physique semble liée à la quantité d'alliage contenu dans le lingot. Les culots de teneur en étain variant de 66 à 85 p. 100 et contenant CoSn, y compris ceux très voisins de ce composé, sont bien moins cassants.

La teneur 40 p. 100 d'étain, étudiée spécialement avec le culot D, ne m'a rien donné de particulier; un composé correspondant à Ni^3Sn isolé par M. E. Vigouroux n'est donc pas probable. Cependant, après attaque à l'acide azotique, j'ai eu plus d'acide métastannique avec les alliages de teneur en étain inférieure à 40 p. 100 que pour ceux compris entre 40 et 57 p. 100. Cela tendrait à faire supposer que au-dessous de 40 p. 100, les culots sont formés d'un mélange de Co^3Sn très attaquable, et de Co^3Sn^2. Mais j'ai constaté, au début des attaques, que le cobalt passait seul en solution. Il faudrait donc admettre dans ces alliages trois corps en équilibre : Co, Co^3Sn^2, Co^3Sn. La quantité d'acide métastannique mise en liberté dans l'attaque des culots contenant moins de 40 p. 100 d'étain provient donc vraisemblablement de Co^3Sn^2, très divisé dans la masse du cobalt et par suite facilement attaquable. Lorsque ce composé forme une partie considérable du culot, ce qui arrive dans les alliages titrant de 40 à 57 p. 100 d'étain, il résiste mieux; du reste, je l'obtiens alors en grains plus gros.

Propriétés physiques. — L'alliage se présente sous forme d'une poudre brillante qui, vue au microscope, n'a pas un aspect cristallin bien caractérisé.

Tous ces culots donnant Co^3Sn^2 sont attirables à l'aimant. La propriété magnétique disparaît entre 57 et 59 p. 100 d'étain, le composé marquant probablement la limite. Ces alliages ne se comportent donc pas, à ce point de vue, comme ceux de nickel, pour lesquels

M. E. Vigouroux (1) a trouvé une limite bien différente : 40 p. 100 d'étain.

La densité calculée : 7,794 est plus faible que la densité trouvée : 8,862 (moyenne de trois déterminations faites à 0°).

Propriétés chimiques. — Le chlore transforme rapidement l'alliage porté au rouge en chlorures ; il y a légère incandescence.

L'acide chlorhydrique concentré le dissout complètement, l'attaque commençant à froid ; avec l'acide étendu l'action est très lente.

L'acide sulfurique le dissout mieux que l'acide chlorhydrique.

L'acide azotique, même chaud et concentré, n'a qu'une action faible.

L'eau régale le met rapidement en solution ; l'attaque commence à froid.

Dans l'oxygène, l'alliage porté au rouge sombre brûle avec incandescence.

La potasse fondue n'agit que très modérément.

Ces propriétés sont voisines de celles du composé CoSn qui paraît cependant être plus sensible à l'action de l'acide chlorhydrique, mais résister mieux à l'acide azotique que Co^3Sn^2.

Conclusions. — 1. Les culots titrant moins de 57 p. 100 d'étain ne contiennent pas le composé CoSn ; j'ai pu en isoler des résidus de teneur en étain variant de 57 à 60 p. 100, ces limites n'ayant été atteintes que rarement. La plupart des résidus se rapprochent beaucoup de la formule Co^3Sn^2.

2. La teneur 57 p. 100 d'étain est une limite pour la propriété magnétique de ces alliages.

3. Le résidu Co^3Sn^2 n'a pas un aspect cristallin bien caractérisé ; cet alliage se présente un peu moins nettement que CoSn et de nouvelles expériences sont nécessaires pour voir si la teneur 57 à 60 p. 100 correspond à la combinaison indiquée ou à une solution solide.

4. Le cobalt ne donne pas comme le nickel un alliage à allure définie contenant 40 p. 100 d'étain.

Les alliages de cobalt et d'étain à teneur en étain inférieure à 57 p. 100 sont donc vraisemblablement constitués par un mélange de

(1) E. Vigouroux, *Procès-verbaux des séances de la Société des Sciences physiques et naturelles de Bordeaux*, 25 avril 1907.

cobalt et de Co^3Sn^2, la proportion de cet alliage défini augmentant avec la teneur en étain.

M. Manville termine l'exposé des origines de la théorie électronique de la matière :

5e Partie : La théorie électronique de la matière.

Séance du 11 juillet 1907.

PRÉSIDENCE DE M. SARRAN

Étude sur les bronzes à base de nickel; V

Par M. E. VIGOUROUX.

Dans quatre études précédentes, nous avons exposé les résultats de nos premiers travaux sur les bronzes à forte teneur en étain (1) et sur ceux riches en nickel (2). Seuls, les alliages de teneur en étain variant de 57,65 à 66,76 p. 100 n'avaient pas été soumis à ces recherches; ils font le sujet du présent mémoire.

Aucune modification n'a été apportée à la préparation des lingots ni à la méthode d'analyse. Les meilleurs résultats ont été obtenus avec les alliages le plus lentement refroidis; à cet effet, le four était complètement entouré de briques.

Les culots broyés, ou porphyrisés dans le cas d'une attaque antérieure, ont été soumis :

a) à l'action de l'acide chlorhydrique dans le but d'en séparer Ni^3Sn^2 présumé.

b) à l'action de l'acide azotique pour avoir NiSn. Dans ce cas il est préférable d'enlever l'acide métastannique par lévigation afin d'éviter l'emploi de la potasse.

(1) E. VIGOUROUX, *Sur les bronzes à base de nickel* (*Procès-verbaux des séances de la Société des Sciences physiques et naturelles de Bordeaux*, 7 mars 1907) et *Première Étude sur un corps contenu dans certains bronzes à base de nickel (Ibid.)*.

(2) E. VIGOUROUX, *Les bronzes à base de nickel III (Ibid.*, 25 avril 1907), et *Étude sur les bronzes à base de nickel IV* (*Ibid.*, 30 mai 1907).

Les propriétés physiques de ces culots sont voisines : ils sont fragiles, brillants et non magnétiques.

Culot I. — Brillant et exempt de reflets brunâtres ; très dur et se casse facilement en présentant une section grenue ; tombe en poussière au mortier d'Abich. Son analyse fournit :

Nickel p. 100	40,25
Étain —	59,66
	99,91

a) Fragmenté, puis traité par l'acide chlorhydrique à 25 p. 100, il diminue rapidement de poids : au bout de six heures, il est réduit au tiers. Le résidu obtenu contient :

Nickel p. 100	40,23
Étain —	59,58
	99,81

Ce dernier porphyrisé et soumis à une nouvelle attaque semblable ne laisse que la quantité de matière nécessaire à un dosage qui donne :

Nickel p. 100	40,14
Étain —	59,25
	99,39

L'acide chlorhydrique ne modifie donc pas sensiblement la composition de l'alliage précédent.

b) L'acide azotique concentré attaque très vivement le culot, mais seulement au début. Des opérations successives font monter la teneur en étain. Les analyses faites après chaque traitement donnent :

	APRÈS LE 1er	APRÈS LE 2e
Nickel p. 100.	38,61	38,09
Étain —	60,45	61,18
	99,06	99,27

La faiblesse du dernier résidu empêche d'aller plus loin.

Culot II. — Constitué par nickel : 40,30 p. 100; étain : 60,25 p. 100. — Ses propriétés physiques sont celles du précédent. Cependant sa cassure n'a pas le même aspect : elle est presque lisse.

a) L'acide chlorhydrique étendu agit énergiquement; deux attaques successives effectuées, la première sur le culot broyé, la seconde sur le premier résidu porphyrisé, donnent :

	1re attaque	2e attaque
Nickel p. 100	40,37	41,25
Étain —	58,90	57,80
	99,27	99,05

De nouvelles opérations ne modifient pas cette dernière composition, qui correspond presque exactement à la formule Ni^3Sn^2.

b) Le culot broyé a été traité par l'acide azotique à 25 p. 100. Cette première attaque n'a pas modifié sensiblement sa composition; le dosage de la partie laissée donne en effet :

	1re attaque
Nickel p. 100	40,35
Étain —	60,11
	100,46

Les différences sont imputables aux erreurs d'analyses.

De nouvelles attaques faites à l'aide de l'acide azotique concentré donnent successivement :

	2e attaque	3e attaque
Nickel p. 100	38,97	37,42
Étain —	61,30	62,51
	100,27	99,93

La teneur en étain va donc en progressant, mais la faiblesse du dernier résidu nous empêche de continuer.

Culot III. — Sa composition est la suivante :

Nickel p. 100	37,86
Étain —	61,74
	99,60

a) L'acide chlorhydrique à 25 p. 100 agissant sur ce culot broyé fait apparaître des résidus faibles titrant :

	1re ATTAQUE	2e ATTAQUE
Nickel p. 100	38,86	41,23
Étain —	60,22	58,75
	99,08	99,98

La première opération avait réduit à la moitié le poids de la matière ; le second dosage a été réalisé sur tout le résidu restant pesant moins de 5 décigrammes. Il fournit approximativement Ni^3Sn^2.

b) L'acide azotique à 25 p. 100 nous a donné pour 10 grammes de matière successivement : 5,5, 3,5, 0,3 grammes. La 3e attaque a été très longue. Ces résidus ont pour composition :

	1re ATTAQUE	2e ATTAQUE	3e ATTAQUE
Nickel p. 100	37,20	36,99	35,31
Étain —	62,58	62,96	64,32
	99,78	99,95	99,63

Nous nous approchons de NiSn.

Culot IV. — Cet alliage a pour composition :

Nickel p. 100	36,00
Étain —	63,03
	99,03

a) L'acide chlorhydrique diminue la teneur en étain ; le dernier résidu, ne représentant que le huitième du corps soumis à l'attaque, abandonne à l'analyse :

Nickel p. 100	37,48
Étain —	61,95
	99,43

b) L'acide azotique concentré, employé comme précédemment,

donne successivement : 7 grammes et environ 1 gramme. La composition des résidus est :

	1re attaque	2e attaque
Nickel p. 100	35,97	33,53
Étain —	63,73	65,50
	99,70	99,03

Cette dernière composition est voisine de NiSn.

Culot V. — Son dosage lui assigne :

Nickel p. 100	33,51
Étain —	65,92
	99,43

a) L'acide chlorhydrique ne change pas notablement sa composition.

b) L'acide azotique pur met en solution du nickel ; il y a formation d'un peu d'acide métastannique. Nous obtenons un résidu égal aux $\frac{1}{3}$ du poids de la matière soumise à l'attaque et qui fournit à l'analyse

	1re analyse	2e analyse
Nickel p. 100	33,05	33,72
Étain —	66,31	66,63
	99,36	100,35

composition constante malgré de nouvelles attaques et répondant au composé NiSn.

Cette étude montre :

a) Que l'action de l'acide chlorhydrique sur ces alliages vient diminuer leur teneur en étain. Les culots I, II, III, donnent des résidus contenant de 57 à 60 p. 100 d'étain. La formule Ni^3Sn^2, presque exactement retrouvée dans le résidu du culot II, se trouve déterminée dans ces expériences à peu près avec la même approximation que dans l'étude antérieure ;

b) Que l'acide azotique a un effet contraire et tend à faire retomber sur le composé NiSn qui apparaît nettement dans les culots à partir d'une teneur égale ou supérieure à 62 p. 100 d'étain.

Les analyses nous donnent rarement bien exactement les limites Ni^3Sn^2 et NiSn, mais on peut s'en approcher de plus en plus. Les attaques par l'acide azotique sont fort longues : plusieurs jours pour chaque opération.

Il paraît donc vraisemblable d'admettre que, dans cet intervalle, c'est-à-dire de 57,65 à 66,76 p. 100 d'étain, les alliages sont constitués par un mélange de NiSn et d'un corps qui pourrait bien être Ni^3Sn^2.

TABLEAU *résumant les principaux résultats de ces premières études :*

TENEUR EN ÉTAIN	COMPOSITION PROBABLE	ALLIAGES RÉPONDANT à des formules simples	QUELQUES CARACTÈRES PHYSIQUES	
0 » » »	Ni et Ni^3Sn		La fragilité va en augmentant	Magnétiques
40,22	....	Ni^3Sn Ni — 59,78 Sn — 40,22 100,00	D = 8,98	Limite du magnétisme
» » »	Ni^3Sn (1) et Ni^3Sn^2			
57,65	....	Ni^3Sn^2 Ni — 42,35 Sn — 57,65 100,00	Très fragiles	Non magnétiques
» » » »	Ni^3Sn^2 et NiSn			
66,76	....	NiSn Ni — 33,24 Sn — 66,76 100,00	D = 8,44 Sonores	
» » »	NiSn et Sn		La fragilité diminue	
85	....	....	Fin de la Sonorité	
» 100			Malléables	

(1) Dans l'intervalle compris entre 40,22 et et 57,65 nous avons indiqué Ni^3Sn qui n'a pas été réellement isolé.

Effets du siliciure cuivreux sur les métaux. Effets inverses;

Par M. EM. VIGOUROUX.

De précédentes communications ont fait connaître un certain nombre de résultats relatifs aux propriétés du siliciure cuivreux (formé par l'action du cuivre sur le silicium en excès et élimination

de ce dernier par la potasse étendue). Le travail a été continué d'abord par l'étude des effets produits par ce corps sur des métaux et ensuite par celle de l'action inverse du cuivre sur quelques dérivés également persiliciurés susceptibles d'être engendrés de façon analogue, c'est-à-dire au sein du silicium en excès.

Action du fer. — Un certain nombre d'essais ont été effectués qui ont eu pour résultat de fournir du siliciure de fer de composition variable suivant les proportions relatives des deux corps utilisés.

Premier essai. — On mélange 38 gr. 6 de Cu^4Si avec 1 gr. 4 de fer. Après chauffe sur une nacelle en magnésie, dans un milieu d'hydrogène, on trouve un culot très cassant qui, traité par l'acide azotique très étendu, abandonne un résidu répondant à la formule FeSi.

Deuxième essai. — On chauffe : Cu^4Si, 40 grammes; fer, 10 grammes et l'on forme un alliage gris terne, grenu, s'écrasant au mortier d'Abich sans casser. Traité par une solution d'acide azotique à 10 p. 100, il abandonne un résidu cristallin présentant la composition Fe^2Si.

Troisième essai. — La réaction est réalisée entre : siliciure cuivreux, 36 grammes; fer, 28 grammes. D'une partie du culot obtenu, l'acide azotique encore à 10 p. 100 isole le corps Fe^2Si.

Quatrième essai. — Les proportions mises en réaction sont de 26 grammes pour le siliciure cuivreux et de 25 grammes pour le fer. Le culot, moins homogène que les deux premiers, se présente constitué par une partie cassante et une partie malléable. Après leurs traitements respectifs par l'acide azotique étendu, on constate dans l'une la présence d'un corps approchant de la formule Fe^3Si^2 et dans l'autre celle de l'alliage défini Fe^2Si.

Action du manganèse. — Plusieurs essais effectués dans des conditions comparables ont fourni des résultats également comparables.

Premier essai. — On chauffe, toujours dans la magnésie, et dans un courant d'hydrogène, 38 gr. 4 de Cu^4Si avec 1 gr. 6 de manganèse en poudre. On forme un culot fondu, très cassant, sillonné de stries

cristallines duquel l'acide azotique toujours étendu élimine le corps MnSi.

Deuxième essai. — On prépare un culot avec Cu^4Si, 31 gr. 85; manganèse, 3 gr. 13; on l'obtient également fondu, cassant bien qu'assez dur, à cassure grenue gris jaune. La composition du résidu abandonné par l'acide azotique étendu est encore très voisine de MnSi.

Troisième essai. — Les quantités mises en réaction sont : Cu^4Si, 26 gr. 4; manganèse, 3 gr. 6. La chauffe fournit un culot fortement aggloméré, dans lequel on discerne un corps de nature spéciale qui, isolé à l'aide de l'acide azotique étendu, répond à la formule Mn^3Si^2.

Quatrième essai. — Il porte sur les proportions suivantes : siliciure cuivreux, 16 grammes; manganèse, 14 grammes. Le culot est dur, difficile à pulvériser. La liqueur acide précédemment utilisée en sépare le corps Mn^3Si qui, d'un culot synthétique titrant environ 14 p. 100, a pu être également isolé sous forme de poudre fine.

ACTION DU COBALT. — 38 grammes de Cu^4Si et 12 grammes de cobalt sont mis en réaction. Le culot très dur se fragmente difficilement. Une attaque à l'aide de l'acide azotique à 5 p. 100 laisse un résidu gris, légèrement bronzé et très brillant. Sa formule est voisine de Co^2Si.

ACTION DE L'ALUMINIUM. — On mélange 30 grammes de Cu^4Si avec 30 grammes d'aluminium en grosse limaille et l'on fond le tout dans une nacelle en magnésie, au sein de l'hydrogène. Le culot cassant ainsi formé, très attaquable par l'acide chlorhydrique à 10 p. 100 qui enlève l'aluminium, abandonne un résidu renfermant environ 90 p. 100 de cuivre et plus de 7 p. 100 de silicium libre cristallisé.

ACTION DU PLATINE. — Il est obtenu un culot gris blanc, assez dur, en chauffant un mélange de Cu^4Si et de platine renfermant environ 25 p. 100 de ce dernier. En attaquant le culot par l'acide azotique à 5 p. 100, on trouve, au sein du résidu formé, une substance gris clair, entièrement soluble dans l'eau régale, répondant assez exactement à la formule Cu^2PtSi.

ACTION DU MERCURE. — On a chauffé, dans un ballon, Cu^4Si grossièrement pulvérisé avec du mercure jusqu'au voisinage de son point

d'ébullition, pendant plus d'un jour. Après refroidissement, la substance pulvérulente était soigneusement séparée d'avec la partie du mercure restée liquide. En épuisant cette dernière par l'acide azotique tant qu'elle abandonnait du cuivre, on trouvait dans la liqueur bleue, par insolubilisation, une certaine quantité de silice; ce qui prouve que le mercure s'amalgame avec le siliciure cuivreux.

Cas de l'azotate mercureux. — Une solution de ce sel, saturée à froid puis filtrée, agitée avec du siliciure cuivreux en petits fragments, bleuit rapidement, tandis que les grains de siliciure se recouvrent d'un enduit qui paraît être encore du siliciure amalgamé.

EXPÉRIENCES INVERSES : ACTION DU CUIVRE SUR CERTAINS SILICIURES. — La réalisation de réactions inverses effectuées en réduisant, par le cuivre, un certain nombre de siliciures formés avec excès de silicium a été d'une grande utilité pour permettre une vérification simple des résultats obtenus. Nous en indiquerons un certain nombre.

ACTION SUR $MnSi^2$ (*obtenu par l'action du manganèse sur le silicium en excès et élimination de ce dernier par la potasse étendue*). *Premier essai.* — En chauffant de ce siliciure 5 gr. 40 avec cuivre 34 gr. 60, on obtient un seul bloc, très dur, résistant au choc du mortier d'Abich et qui, après attaque à l'acide azotique à 5 p. 100, abandonne un résidu cristallin, brillant, très fin, de formule Mn^2Si^2.

Deuxième essai. — Une chauffe effectuée en prenant : $MnSi^2$, 3 grammes; cuivre, 47 grammes, fournit un corps fondu en un bloc unique, très dur, ne cassant pas au mortier d'Abich, qu'il a fallu fragmenter à l'aide de la lime. Le résidu de l'attaque de sa limaille par l'acide azotique étendu répond à la formule Mn^2Si.

ACTION SUR $CoSi^2$ *(résultant de l'action du cobalt sur le silicium en excès et élimination de ce dernier par la potasse étendue).* — Un mélange est effectué dans les proportions suivantes : $CoSi^2$, 7 grammes; cuivre, 43 grammes. Après chauffe, toujours dans la magnésie, le culot bien fondu, homogène en apparence, est attaqué par le même liquide acide. Le résidu a pour formule Co^3Si^2.

ACTION SUR PtSi *(formé par l'action du platine sur le silicium en excès et élimination de ce dernier par la potasse étendue).* — Ce com-

posé PtSi, chauffé avec 10 fois environ son poids de cuivre, forme un culot bien fondu, présentant l'aspect de ce dernier métal. L'acide azotique étendu l'attaque vivement et en sépare un résidu brun, peu brillant, qui renferme 99,48 p. 100 de platine et 0,36 p. 100 de silicium combiné.

Enfin, ce même siliciure PtSi, amené à fusion avec environ 12 fois son poids du composé cuivreux Cu^4Si, forme un culot gris clair et très cassant. Un traitement par une solution d'acide azotique à 10 p. 100 entraîne d'abord un peu de cuivre, exempt de platine; puis l'attaque s'arrête presque de suite et ne reprend plus, même sous l'action de l'acide azotique concentré. Une analyse effectuée à l'aide de l'eau régale fluorhydrique, l'eau régale ordinaire n'agissant que faiblement, y donne comme teneurs centésimales : platine, 20,60; cuivre, 67,20; silicium, 12,20 (par différence).

Bref, ce premier travail d'approche montre que : 1° le jeu des équilibres dans les alliages renfermant les trois éléments (le silicium y existant toujours à l'état combiné) permet de réaliser les formules de quatre corps : FeSi, Fe^3Si^2, Fe^2Si, Fe^3Si (auxquels viendrait s'ajouter $FeSi^2$ si ces alliages renfermaient du silicium à l'état libre); tous les résultats amenés par le manganèse et le cobalt sont jusqu'ici analogues; 2° dans l'aluminium, le siliciure cuivreux se dissocie; 3° avec le mercure, le même corps s'amalgame; 4° avec le platine, il pourrait se former un siliciure double. Nous poursuivons ces recherches.

Troisième étude sur les alliages de cobalt et d'étain;

Par M. F. DUCELLIEZ.

J'ai déjà pu isoler de ces alliages deux résidus de formule définie : CoSn et Co^3Sn^2, le premier des culots de teneur en étain supérieure à 66 p. 100 (1) le second en étudiant ceux titrant moins de 57 p. 100 de ce métal (2). Les alliages de teneur intermédiaire, c'est-à-dire de

(1) *Procès verbaux des séances de la Société des Sciences physiques et naturelles de Bordeaux*, 21 mars 1907.

(2) *Ibid.*, 27 juin 1907.

composition variant de 57 à 66 p. 100 d'étain, font le sujet du présent travail. J'ai essayé de retirer de ces corps : 1° le composé Co^3Sn^2 par attaque à l'acide chlorhydrique ; 2° CoSn par action de l'acide azotique. Il a en effet été remarqué dans le précédent travail que ces réactifs n'avaient pas une action semblable sur ces alliages.

Les culots ont été préparés dans les mêmes conditions que précédemment en employant des métaux purifiés au laboratoire.

CULOT I. — Il est très fragile et se casse à la main. Il contient des soufflures ; il est de couleur gris terne avec des points brillants. Il n'est pas magnétique. Son dosage donne :

	CULOT I
Cobalt	39,43 p. 100
Étain.	59,72 —
	99,15

ATTAQUE PAR L'ACIDE CHLORHYDRIQUE. — Le culot broyé a été soumis à l'action de l'acide chlorhydrique à 15 p. 100; puis porphyrisé avant une nouvelle attaque. L'analyse des résidus a donné :

	1re ATTAQUE	2e ATTAQUE
Cobalt	39,81 p. 100	40,38 p. 100
Étain	59,26 —	58,73 —
	99,07	99,11

Puis, après une dernière opération semblable, réduisant au dixième le poids de matière attaquée, j'ai obtenu :

	3e ATTAQUE
Cobalt	41,38 p. 100
Étain.	58,03 —
	99,41

Ce dernier résidu, qui a une composition voisine de Co^3Sn^2, n'est pas magnétique.

ATTAQUE A L'ACIDE AZOTIQUE. — Les résidus, provenant d'attaques successives par l'acide azotique concentré, ont après chaque opération

une teneur plus élevée en étain. Entre chaque opération la matière a été porphyrisée ; j'ai cru devoir éviter l'emploi de la potasse, l'acide métastannique a été enlevé par lévigation. Voici les résultats des analyses après les deux premières attaques :

	1re ATTAQUE	2e ATTAQUE
Cobalt.	38,03	37,48 p. 100
Étain.	61,76	62,22
	99,79	99,70

composition qui reste longtemps constante. Enfin, une dernière attaque identique, mais très longue, a donné un très faible résidu de composition voisine de :

	3e ATTAQUE
Cobalt	35,56 p. 100
Étain.	64,10 —
	99,66

La composition se rapproche donc de CoSn.

CULOT II. — Les propriétés physiques sont les mêmes que celles du précédent ; son dosage donne :

	CULOT II
Cobalt	38,54
Étain.	61,15
	99,69

ATTAQUE A L'ACIDE CHLORHYDRIQUE. — Le culot broyé et tamisé, attaqué par l'acide chlorhydrique à 15 p. 100, donne lieu à une attaque vive. Les analyses fournissent :

	1re ATTAQUE	2e ATTAQUE
Cobalt.	40,00	41,12 p. 100
Étain	59,37	58,58 —
	99,37	99,70

Le poids du résidu après la seconde opération était juste suffisant pour une analyse et provenait de 10 grammes de culot environ. Sa composition est voisine de Co^3Sn^2.

Attaque a l'acide azotique. — Le culot fragmenté a été attaqué par l'acide azotique concentré; il a fort bien résisté à ce réactif. L'acide métastannique a pu être enlevé par lévigation. Après la première attaque, le résidu représente les $\frac{3}{4}$ du poids de la matière attaquée. L'analyse lui assigne la composition :

	1re attaque
Cobalt	36,08 p. 100
Étain	63,30 —
	99,38

Des attaques ultérieures donnent :

	2e attaque	3e attaque
Cobalt	35,08	34,60 p. 100
Étain	63,96	64,40
	99,04	99,00

La dernière opération réduisant le poids du résidu à la quantité juste nécessaire pour l'analyse, le rapproche sensiblement de CoSn. Comme dans le cas précédent (culot II), l'analyse faite après la 3e attaque ne présente pas un grand degré de certitude, la quantité de matière étant faible et, malgré les soins pris, les impuretés pouvant s'y accumuler. Du reste, les conclusions ne sont pas modifiées en se tenant aux dosages faits après la 2e attaque.

Culot III. — Assez cassant pour être rompu entre les doigts, il a une texture cristalline, il n'est pas magnétique. Son dosage donne :

	culot III
Cobalt	34,53 p. 100
Étain	64,83 —
	99,36

ATTAQUE PAR L'ACIDE CHLORHYDRIQUE. — Après broyage au mortier d'Abich, la matière tamisée a été soumise à l'action de l'acide chlorhydrique à 15 p. 100. Le corps a perdu par l'attaque environ les $\frac{2}{3}$ de son poids. Au lieu de diminuer, la teneur en étain a augmenté légèrement. Les analyses m'ont donné en effet :

	1re ANALYSE	2e ANALYSE
	—	—
Cobalt.	34,36 p. 100	34,45 p. 100
Étain	65,41 —	65,42 —
	99,77	99,87

Une nouvelle attaque plus longue, ne laissant que le poids de matière nécessaire à l'analyse, fournit un résultat analogue.

Il est vraisemblable qu'une quantité de Co^3Sn^2 trop faible pour être mise en liberté a entravé l'isolement de CoSn.

ATTAQUE PAR L'ACIDE AZOTIQUE. — Cette attaque a été faite avec de l'acide azotique pur sur l'alliage broyé. J'ai enlevé l'acide métastannique par lévigation. Le rendement en résidu a été des $\frac{2}{3}$. L'analyse a donné :

	1re ATTAQUE
	—
Cobalt	33,40 p. 100
Étain.	66,37 —
	99,77

composition que l'acide azotique ne modifie plus sensiblement; elle se rapporte à CoSn.

CONCLUSIONS. — Cette nouvelle étude montre :

1° Que les alliages de cobalt et d'étain de teneur en étain comprise entre 57 et 66 p. 100 sont probablement formés d'un mélange de CoSn et de Co^3Sn^2, la quantité de ce dernier composé étant très faible au-dessus de 64 p. 100 d'étain; de même que celle de CoSn au-dessous de 62 p. 100. Les culots de teneur en étain supérieure à 62 p. 100 ont en tous cas seuls permis d'isoler complètement l'alliage CoSn.

2° Que les attaques par l'acide chlorhydrique sont susceptibles de faire descendre la teneur en étain de 60 à 58 p. 100, ce qui fait retomber sur Co^3Sn^2. Ceci a une importance particulière, certains culots

riches en cobalt étant montés par attaques à l'acide azotique jusqu'à 60 p. 100 d'étain.

3° Que les résidus des attaques de ces alliages à l'acide azotique se rapprochent de CoSn. On ne peut toutefois affirmer l'existence de ce composé dans les culots I et II.

4° Que les alliages de cobalt et d'étain de teneur en étain variant de 57 à 66 p. 100 ne sont pas magnétiques ; les alliages de formule définie CoSn et Co^3Sn^2 sont également privés de cette propriété.

RÉSUMÉ

L'étude chimique des alliages de cobalt et d'étain a donné les résultats contenus dans le tableau suivant :

TENEUR EN ÉTAIN	COMPOSITION DES ALLIAGES	ALLIAGES DÉFINIS ISOLÉS	PROPRIÉTÉS PHYSIQUES	
100				
			Alliages malléables	
85	....	....		
	Sn et CoSn		Deviennent durs et cassants	Alliages non magnétiques
66,76	....	CoSn { Sn 66,76 ; Co 33,24 ; 100,00	D = 8,95	
	CoSn et Co^3Sn^2		Très fragiles	
57,65	....	Co^3Sn^2 { Sn 57,65 ; Co 42,35 ; 100,00	D = 8,862	Limite du magnétisme Fragilité maxima
	Co^3Sn^2 et Co	....	De moins en moins fragiles	Alliages magnétiques
0				

Action des acétones chlorées et bromées sur quelques amines aromatiques;

Par M. A. RICHARD.

Dans un mémoire publié en 1891 dans le *Bulletin de la Société Chimique de Paris* (1), Demètre-Vladesco étudiant l'action de la *Méthyléthylcétone α chlorée* (3 chlore 2 butanone, CH^3-CO-CHCl-CH^3) sur le gaz ammoniac, indique que la réaction obtenue à froid peut être représentée :

$$CH^3CO\text{-}CHCl\text{-}CH^3 + 2NH^3 = NH^4Cl + CH^3\text{-}CO\text{-}\underset{\displaystyle NH^2}{\underset{|}{CH}}\text{-}CH^3$$

Mais cette amido-cétone, peu stable à cause de la proximité des groupements CO et NH^2, se décomposerait en donnant naissance au composé $C^8H^{12}N^2$ (tétraméthylparadiazine). Ce corps résulterait de la réunion de 2 molécules de l'amido-cétone avec perte de 2 molécules d'eau ; mais ce composé serait lui-même instable et perdrait 2 hydrogènes. De là résulterait la formule admise par l'auteur :

```
CH³-C        C-CH³
N<==========>N
CH³-C        C-CH³
```

Voulant ensuite mieux fixer les idées, Demètre-Vladesco étudie l'action de cette même acétone chlorée sur l'aniline. Trouvant qu'à froid la réaction était peu sensible, il chauffe le mélange au bain-marie. La réaction ne tarde pas à se produire ; puis, après refroidissement de la masse, dissolvant le tout dans l'acide chlorhydrique concentré, il projette dans un grand excès d'eau. Une matière jaune sale se précipite, et si on la reprend par l'eau bouillante, on obtient

(1) Demètre-Vladesco, *Bulletin de la Société Chimique de Paris*, 3e série, t. III, 1891, p. 820-826.

par refroidissement de petites lamelles nacrées qui ne sont autre que le *Pr. 2. 3. Diméthylindol* de formule :

CH NH

HC C $C-CH^3$

HC C $C-CH^3$

CH

En présence de ce résultat, Demètre Vladesco conclut en disant qu'il est probable que la condensation se passe différemment dans les deux cas, à cause du noyau benzénique. En outre, avec les amines aromatiques et la méthyléthylcétone α chlorée, *on aurait le moyen de réaliser la synthèse de toute une série de dérivés de l'indol.*

C'est dans le but de résoudre ce problème que j'ai entrepris les expériences que je vais présenter à la Société. Mais pour faire un travail d'ensemble, je ne me contenterai pas d'étudier l'action de la méthyléthylcétone chlorée, je me propose de passer en revue l'action des différentes acétones chlorées ou bromées sur les principales amines aromatiques. Je n'insisterai d'ailleurs que sur les particularités que je pourrai rencontrer au cours de ces recherches.

Admettant les résultats précédents, je me suis tout d'abord adressé à la monochloracétone ordinaire ($CH^3-CO-CH^2Cl$) et je l'ai fait réagir sur l'aniline et les toluidines.

Aniline et Monochloracétone. — Si dans l'aniline pure on fait tomber un peu de diméthylcétone monochlorée, l'expérience montre que, à la température ordinaire, il y a tout d'abord production de quelques fumées blanches dans le ballon qui contient les deux liquides, puis, après agitation, le liquide prend un aspect homogène et presque incolore surtout si l'aniline a été récemment distillée. La coloration du liquide augmente alors d'une façon progressive et lente, et, au bout d'un temps plus ou moins long, le liquide s'est épaissi, en même temps que des cristaux apparaissent au sein de cette masse visqueuse qui a de beaux reflets rouge mordoré.

Deux corps semblent ainsi avoir pris naissance et, afin de mieux les séparer, j'ai modifié les conditions de l'expérience. Mais avant d'entrer

dans le détail expérimental, je ferai remarquer qu'il est possible, *a priori,* de concevoir deux modes particuliers de réaction et, par suite, la formation de deux composés différents.

On peut en effet penser que le groupement monovalent C^6H^5-NH se substitue purement et simplement au chlore de l'acétone chlorée en donnant de l'acide chlorhydrique qui se combine à une seconde molécule d'aniline et forme du chlorhydrate d'aniline. La réaction peut alors être formulée ainsi :

$$(1)\quad 2\,C_6H_5{-}NH^2 + \begin{array}{c}CH^2Cl\\ |\\ CO\\ |\\ CH^3\end{array} = C_6H_5{-}NH^2.HCl + C_6H_5{-}\begin{array}{l}NH - CH^2\\ \qquad\quad |\\ \qquad\quad CO\\ \qquad\quad |\\ \qquad\quad CH^3\end{array}$$

Mais, par analogie avec les expériences de Vladesco, on peut aussi supposer que la réaction est plus profonde, que non seulement le chlore de l'acétone chlorée a formé de l'acide chlorhydrique, mais que l'oxygène du groupe CO a disparu pour donner de l'eau. Dans ces conditions, la réaction doit être formulée de la façon suivante :

$$(2)\quad C_6H_5{-}NH^2 + \begin{array}{c}CH^2Cl\\ |\\ CO\\ |\\ CH^3\end{array} = C_6H_5{-}NH^2.HCl + H^2O + C_6H_4\begin{array}{l}\quad NH\\ \diagup\quad\diagdown\\ \qquad\quad C{-}H\\ \qquad\quad \|\\ \qquad\quad C{-}CH^3\end{array}$$

De ces deux réactions, quelle est celle qui répond à la réalité des faits, c'est ce qui va nous occuper maintenant.

Quelle que soit l'interprétation que j'aie à adopter plus tard, un fait apparaît tout d'abord, c'est que, pour réaliser cette combinaison, il faut employer pour une molécule de monochloracétone deux molécules d'aniline. Or cela revient, sensiblement du moins, à prendre un volume d'aniline double du volume de monochloracétone. Ce sont ces proportions relatives des deux corps que j'ai toujours mises en présence.

Cela étant et la réaction terminée, un traitement par l'eau distillée à la température ordinaire m'a permis d'enlever par simple dissolution le corps cristallisé. Si, en effet, on prend cette eau et si on la fait évaporer lentement, il reste dans le récipient un corps solide plus

ou moins pur qui se volatilise assez facilement et dans lequel un dosage d'azote m'a montré que le corps cristallisé devait être le chlorhydrate d'aniline $C^6H^5NH^2HCl$.

J'aurai d'ailleurs un peu plus loin à indiquer un mode opératoire qui donne directement du chlorhydrate d'aniline pur, et c'est à ce sujet que je donnerai les résultats analytiques trouvés pour ce corps.

Le traitement par l'eau que j'ai ainsi fait subir au produit de la réaction, laissa au fond du récipient un corps rouge brun très foncé extrêmement épais et visqueux, soluble dans l'alcool et dans l'éther, La solution dans l'alcool, mise à évaporer à l'étuve, abandonne un solide brun marron très foncé dont la composition est indiquée plus loin.

Dans l'expérience précédente je m'étais astreint à opérer à la température ordinaire; j'ai alors voulu voir si en traitant le mélange des deux substances par la chaleur comme l'avait fait Vladesco avec la méthyléthylcétone chlorée, j'obtiendrais les mêmes résultats. J'ai alors chauffé au bain-marie dans un petit ballon muni d'un réfrigérant ascendant le mélange des deux liquides réagissants. Dès le début, la masse se colore, s'épaissit, et lorsque la température du bain-marie atteint 80°, le mélange entre en ébullition; des vapeurs mixtes viennent se condenser dans le réfrigérant et retombent dans le ballon. J'avoue qu'il ne m'est pas possible d'affirmer, comme le fait Vladesco, que, dans ces vapeurs, il y a de la vapeur d'eau. Sous l'action de la chaleur, l'aniline, la monochloracétone ont émis des vapeurs qui sont venues se condenser sur les parois du réfrigérant, mais je crois bien difficile de discerner en même temps la vapeur d'eau.

Quoi qu'il en soit, l'ébullition ne tarde pas à s'arrêter. Je cesse alors de chauffer et je laisse refroidir le ballon. La matière brune qui reste a sensiblement le même aspect que celle obtenue à froid. Je l'ai ensuite traitée par l'acide chlorhydrique concentré et chaud, et j'ai projeté le tout dans un excès d'eau froide. Il s'est aussitôt précipité une matière marron clair très légère, lorsqu'on a la précaution de la laisser lentement se dessécher à froid sur une plaque poreuse. Cette matière est amorphe et, avec l'interprétation de Vladesco, doit correspondre au composé indolique de formule globale (C^9H^9Nz). Il faut toutefois ne pas négliger de voir si le traitement à l'acide chlorhydrique concentré et chaud ne donne pas un chlorhydrate de la base considérée : c'est là une nouvelle complication.

Aussi, laissant de côté les divers insuccès que j'ai obtenus soit en versant trop rapidement la matière dans l'eau, soit en desséchant à température trop élevée, je dirai que cette manière d'opérer ne m'ayant pas donné de résultats aussi bons que celle que je vais maintenant indiquer, j'y ai par la suite complètement renoncé.

Le procédé expérimental le plus simple qui m'a donné les meilleurs résultats est le suivant.

Je dissous les substances réagissantes dans de l'éther ordinaire et je mélange ces deux dissolutions que j'abandonne à la température ordinaire dans un récipient fermé. Au bout de vingt-quatre heures, je trouve dans le vase un abondant précipité cristallisé qu'il est facile d'avoir complètement pur au moyen de un ou deux lavages à l'éther.

Le liquide, séparé des cristaux par filtration, peut être encore abandonné à lui-même et il se produit une nouvelle cristallisation. Il n'y a plus alors qu'à produire l'évaporation de l'éther, qui donne un résidu noir à reflets mordorés, analogue à celui qui a été précédemment obtenu.

L'étude des deux corps, ainsi obtenus, va nous permettre de résoudre le problème considéré.

a. CORPS CRISTALLISÉ. — Les cristaux obtenus se présentent sous forme de lamelles plates, très légères, agissant sur la lumière polarisée, insolubles ou peu solubles dans l'éther, beaucoup plus solubles dans l'eau et dans l'alcool. Ils ont tous les caractères physiques du chlorhydrate d'aniline.

Les dosages du chlore et de l'azote dans cette substance ne sauraient, d'autre part, laisser aucun doute sur leur véritable composition :

		gr.
I.	Matière employée	0,3450
	Chlorure d'argent	0,3811
II.	Matière employée	0,3724
	Azote recueilli.	0,0405

Soit en centièmes :

	OBSERVÉ	CALCULÉ pour $C^6H^5NH^2HCl$
Cl.	27,31	27,41
N	10,88	10,81

La substance cristallisée obtenue dans ces dernières expériences est donc bien le chlorhydrate d'aniline.

β. Corps noir. — Le corps noir a, de son côté, été lavé soit à l'eau pure pour lui enlever le chlorhydrate d'aniline qui pouvait rester, soit à l'eau légèrement additionnée d'acide chlorhydrique pour enlever l'aniline qui pouvait n'avoir pas été attaquée. Après ces lavages, j'ai desséché à l'étuve à une très douce chaleur et dosé l'azote.

Trois dosages faits avec des produits différents ont donné les résultats suivants :

		gr.
I.	Matière employée	0,4301
	Azote recueilli	0,0408
II.	Matière employée	0,0734
	Azote recueilli	0,0356
III.	Matière employée	0,3707
	Azote recueilli	0,0351

Soit en centièmes :

	N p. 100 observé	N p. 100 calculé pour C^9H^9N	N p. 100 calculé pour $C^9H^{11}NO$
	—	—	—
I.	9,49		
II.	9,55	10,68	9,39
III.	9,48		

Ces premiers résultats très concordants semblent bien montrer que l'on a affaire au composé $C^9H^{11}NzO$ et non pas au méthylindol C^9H^9Nz. Je n'ai pas néanmoins voulu conclure immédiatement et j'ai imaginé d'autres expériences.

J'ai tout d'abord utilisé la solubilité du corps noir dans l'alcool et son insolubilité dans l'eau pour essayer de le purifier. J'ai, à cet effet, pris une dissolution étendue et froide de ce corps dans l'alcool et je l'ai versée doucement dans un grand excès d'eau. Il se forme ausitôt un précipité brun marron extrêmement ténu qui reste en suspension dans le liquide, mais qui se précipite immédiatement dès que l'on ajoute une solution étendue d'acide picrique dans l'eau. Ce précipité est alors lavé et desséché sur une plaque poreuse à la température ordinaire.

Si l'on dose l'azote dans ce produit marron, on trouve des résultats différents de ceux qui précèdent. C'est ce que montrent les trois dosages suivants :

		gr.
I.	Matière employée	0,2994
	Azote recueilli.	0,0248
II.	Matière employée	0,3558
	Azote recueilli.	0,0300
III.	Matière employée	0,4764
	Azote recueilli.	0,0404

Soit en centièmes :

	I	II	III
N p. 100	8,28	8,44	8,48

Ces derniers résultats montrent que le produit marron, obtenu dans la précipitation par l'eau de la solution alcoolique du produit noir, diffère nettement de ce dernier composé. Comme il était à présumer que j'avais affaire à un hydrate de ce composé, il n'a pas été difficile de voir que l'on avait le corps de formule $C^9H^{11}NO + H^2O$ pour lequel la proportion centésimale d'azote calculée est :

N p. 100 calculé pour $C^9H^{11}NO + H^2O$ 8,38

Ce composé marron ainsi obtenu est insoluble dans l'eau, mais soluble dans l'alcool, et si l'on évapore à l'éther cette solution, on retrouve après dessiccation complète le corps noir d'où l'on était parti.

De même si l'on chauffe au bain-marie ce même composé marron, on le voit brunir, prendre l'aspect pâteux au voisinage de 80° et si l'on pulvérise le résidu après refroidissement, on trouve encore le corps noir primitif.

Les analyses qui suivent, permettent d'ailleurs de lever complètement tous les doutes que l'on pourrait concevoir sur la nature de ce corps.

Voici, en effet, quelques-uns des résultats obtenus :

		gr.
I.	Poids de la matière.	0,3000
	Gaz carbonique	0,7937
	Eau	0,1981

		gr.
II.	Poids de la matière	0,3144
	Gaz carbonique	0,8334
	Eau	0,2124
III.	Poids de la matière	0,3313
	Azote recueilli	0.0310

Soit en centièmes :

	I	II	III	
C	72,18	72,20	»	»
H	7,34	7,52	»	»
N	»	»	9,38	»
O (par différence) .	»	»	»	10,95

Ces nombres, comparés aux deux groupes suivants, calculés dans les deux hypothèses faites, ne laissent plus aucune doute :

	$C^9H^{11}NO$ (th)	C^9H^9N (th)
C	72,48	82,44
H	7.38	6,87
N	9,39	10,68
O	10,73	»
	99,98	99,99

Ma conclusion sera donc la suivante :

On ne saurait généraliser la réaction indiquée par Vladesco dans l'action de la méthyléthylcétone α chlorée sur l'aniline; il faut étudier à part chaque amine aromatique et chaque dérivé halogéné des diverses acétones.

Aniline et Monobromacétone. — L'action de la monobromacétone sur l'aniline est de tous points semblable à celle de la monochloracétone ; elle semble toutefois plus active, car si l'on mélange directement ces deux corps, il y a un notable échauffement de la masse, qui est accompagné de boursouflement et de projection à l'extérieur du tube. Si, au contraire, on a la précaution de dissoudre ces deux corps dans l'éther, la réaction se produit d'une façon plus calme; on voit le liquide prendre une teinte rougeâtre de plus en plus

foncée, en même temps que, dans la masse, se forment des cristaux incolores qu'il est possible de séparer et de purifier par des lavages à l'éther. On laisse achever la réaction en permettant à l'éther de s'évaporer. On trouve un résidu visqueux rouge brun au milieu duquel sont encore des cristaux qu'un lavage à l'eau peut enlever.

Il est facile de voir que l'on peut écrire une équation de la réaction identique à celle trouvée dans le cas de la monochloracétone :

$$CH^3\text{-}CO\text{-}CH^2Br + 2C^6H^5NH^2 = C^6H^5NH^2HBr + CH^3\text{-}CO\text{-}CH^2NH\text{-}C^6H^5$$

En effet l'analyse du corps cristallisé a donné :

		gr.
I.	Poids de matière	0,2217
	Bromure d'argent	0,2382
II.	Poids de matière.	0,3458
	Bromure d'argent	0,3714
III.	Poids de matière.	0,2580
	Azote	0,0210

Soit en centièmes :

	OBSERVÉ	CALCULÉ pour $C^6H^5NH^2HBr$
Br	45,72 p. 100	45,97
	45,61 —	»
N.	8,19 —	8,04

Quant au corps non cristallisé que l'on obtient comme avec la monochloracétone, il a la même composition et correspond bien à la formule donnée ($C^9H^{11}NO$).

Toluidines et Monochloracétone. — L'étude de l'action de la monochloracétone sur les trois toluidines a été faite simultanément et m'a conduit à des résultats identiques. Dans ces trois réactions, en effet, j'ai trouvé que le chlore de la monochloracétone est remplacé par le radical monovalent ($C^6H^4\text{-}CH^3$) en même temps que se forme du chlorhydrate de la toluidine employée. Il n'y a de différences que dans la rapidité de la réaction et dans la constitution du composé formé. C'est ainsi, par exemple, que si l'on mélange des solutions éthérées de monochloracétone et des trois toluidines, la réaction

semble se produire plus rapidement avec la P. Toluidine qu'avec ses deux isomères. En effet, au bout de quelques heures, avec la P. Toluidine on voit se former un abondant dépôt de cristaux au sein d'un liquide dont la coloration va en augmentant avec le temps, tandis qu'avec la O. Toluidine et la M. Toluidine, il faut attendre beaucoup plus longtemps, et même quelquefois est-on obligé de faire évaporer une partie de l'éther, si l'on veut voir apparaître les cristaux.

Une simple décantation suivie d'un lavage à l'éther permet d'avoir des cristaux parfaitement purs, que l'on peut de suite soumettre à l'analyse.

Le liquide éthéré qui a été séparé des cristaux est alors mis à évaporer. Il reste un magma visqueux très coloré au sein duquel se trouvent encore quelques cristaux qu'un lavage à l'eau peut facilement faire disparaître. Si l'on reprend le résidu par l'alcool, la dissolution est complète. Projetant alors ce liquide rouge foncé à reflets mordorés dans l'eau pure, il se dépose un précipité marron très léger qu'il faut dessécher sur une plaque poreuse à basse température. C'est cette substance qui a été soumise à l'analyse et qui nous a donné les résultats indiqués plus loin.

Remarquons, en outre, que cette substance marron se dissout facilement dans l'alcool et donne par évaporation de ce liquide un corps presque noir ayant même odeur que lui, mais qui en diffère par une molécule d'eau.

On obtient d'ailleurs des résultats de même nature en cherchant à voir soit l'action de la chaleur sur ce corps, soit l'action de l'eau bouillante. Le corps marron noircit, devient plus dense en subissant une sorte de fusion pâteuse, mais garde la même composition.

Voici les résultats des analyses faites soit sur le corps cristallisé, soit sur le corps non cristallisé :

1° Corps cristallisé.

I.	Matière employée	0,3125
	Chlorure d'argent	0,3113
II.	Matière employée	0,3403
	Chlorure d'argent	0,3342
	Matière employée	0,2175
	Azote recueilli	0,0218
III.	Matière employée	0,2966
	Azote recueilli	0,0290

Soit, en centièmes :

	OBSERVÉ	CALCULÉ pour $C^7H^7NH^2HCl$
Cl.	24,65 — 24,64	24,75
N.	10,03 — 9,78	9,75

Le corps cristallisé est donc bien le chlorhydrate de P. Toluidine.

2° Corps marron.

I.	Matière employée	0,3345
	Eau	0,2321
	Gaz carbonique	0,9005
II.	Matière employée	0,3034
	Eau	0,2144
	Gaz carbonique	0,8209
III.	Matière employée	0-3132
	Azote recueilli.	0,0269
IV.	Matière employée	0,4116
	Azote recueilli.	0,0350

	OBSERVÉ				CALCULÉ pour $C^{10}H^{13}NO$
H	7,71	7,87			7,97
C	73,39	73,79			73,61
N	»	»	8,58	8,52	8,58

Ces nombres parfaitement concordants permettent par suite d'écrire la réaction :

$$CH^3\text{-}CO\text{-}CH^2Cl + 2C^6H^4\left\langle{CH^3 \atop NH^2}\right. = C^6H^4\left\langle{CH^3 \atop NH^2}\right..HCl + C^6H^4\left\langle{CH^3 \atop NH\text{-}CH^2\text{-}CO\text{-}CH^3}\right..$$

Donc, ici, pas plus que dans le cas de l'aniline je n'ai vu de dérivés indoliques.

Monobromacétone et toluidine. — La monobromacétone réagissant sur la P. Toluidine donnant des résultats identiques aux précédents, je n'y insisterai pas davantage.

Dans une prochaine communication, je donnerai les résultats obtenus avec la méthyléthylcétone α chlorée ou bromée sur l'aniline et les toluidines et je montrerai dans quelles conditions il faut se placer pour obtenir des dérivés indoliques prévus par la réaction de Demètre-Vladesco.

Sur les formations cystolithiques des Cistes;

Par M. GARD.

La plupart des Cistes offrent, dans leur limbe, des épaississements membraneux particuliers, d'un blanc nacré, fortement incrustés de silice. Leur disposition ne présente rien de régulier; ils sont disséminés çà et là en des points quelconques du limbe : cellules épidermiques, stomatiques, palissadiques ou du parenchyme lacuneux. Parfois, cependant, les éléments qui les contiennent sont plus grands que les autres et alors ils se rapprochent des vrais cystolithes, bien que dépourvus de pédicelle (*C. vaginatus* Ait; *C. Clusii* Dun.). L'épaississement peut être localisé en un point, au milieu d'une paroi, sans occuper toute son étendue. Sa forme et sa disposition peuvent être très irrégulières.

Ces formations, sur lesquelles aucun auteur n'a encore attiré l'attention chez les Cistinées, se présentent sur les parois externes ou latérales, ou à la fois sur les deux, des cellules épidermiques. Dans le mésophylle, elles peuvent intéresser une paroi quelconque de la cellule. Cependant, dans le parenchyme palissadique, elles se trouvent surtout sur les membranes verticales. On y observe des couches concentriques très apparentes, notamment après l'action de l'hypochlorite. Rarement, les éléments qui les possèdent sont isolés; le plus souvent, plusieurs cellules contiguës offrent des épaississements analogues qui se groupent autour d'un même centre, un peu à la façon des sphéro-cristaux d'inuline. L'ensemble peut former des amas considérables (*C. vaginatus* Ait; *C. heterophyllus* L.). Tantôt ils sont minces, tantôt très épais, remplissant la totalité ou la presque totalité de la cellule. Ils existent souvent dans celles qui entourent un stomate ou la base d'un poil.

Des formations cystolithiques silicifiées analogues ont été décrites dans quelques groupes de plantes, notamment dans certaines *Oléacées*, *Santalacées*, *Loranthacées* et *Euphorbiacées*.

Elles ne peuvent pas être utilisées pour la distinction des espèces, si ce n'est d'une manière accessoire. On ne peut qu'indiquer leur abondance relative, leur disposition la plus fréquente. Néanmoins, il n'est pas inutile de les mentionner dans une description anatomique, car elles se montrent constantes chez des individus d'origine très différente. C'est ainsi que, chez divers échantillons de *C. monspeliensis* L., provenant les uns de l'herbier Thuret, les autres recueillis par M. Sauvageau, aux îles Canaries, ou par moi dans l'Aude et l'Hérault, elles sont particulièrement abondantes dans l'épiderme de la face ventrale du limbe ; chez *C. populifolius* L., dans les cellules stomatiques et celles qui les entourent à la face dorsale. Enfin, certaines espèces paraissent en être dépourvues, tels sont : *C. crispus* L., *C. sericeus* M. ; *C. Pouzolzii* Del. ; et *C. Osbeckiæfotius* Webb. Cependant, comme il est parfois nécessaire de passer en revue plusieurs séries de coupes transversales ou tangentielles pour les rencontrer, elles peuvent échapper à l'observation, surtout si elles sont isolées.

TABLE DES MATIÈRES DES PROCÈS-VERBAUX

ANNÉE 1906-1907

Bordeaux. — Imp. G. GOUNOUILHOU, rue Guiraude, 9-11.

PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

DE LA SOCIÉTÉ

DES SCIENCES

PHYSIQUES ET NATURELLES

DE BORDEAUX

Année 1907-1908

PARIS

GAUTHIER-VILLARS, IMPRIMEUR-LIBRAIRE

DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE, DU BUREAU DES LONGITUDES

Quai des Augustins, 55

A BORDEAUX

CHEZ FERET & FILS, LIBRAIRES

15, cours de l'Intendance, 15

1908

PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

DE LA SOCIÉTÉ DES

SCIENCES PHYSIQUES ET NATURELLES

DE BORDEAUX

PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

DE LA SOCIÉTÉ

DES SCIENCES

PHYSIQUES ET NATURELLES

DE BORDEAUX

Année 1907-1908

PARIS

GAUTHIER-VILLARS, IMPRIMEUR-LIBRAIRE

DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE, DU BUREAU DES LONGITUDES

Quai des Augustins, 55

A BORDEAUX

CHEZ FERET & FILS, LIBRAIRES

15, cours de l'Intendance, 15

1908

LISTE

DES

PRÉSIDENTS ET VICE-PRÉSIDENTS DE LA SOCIÉTÉ

DE 1853 A 1908

ANNÉE	PRÉSIDENT	VICE-PRÉSIDENT
1853-1854	BAZIN	DELBOS
1854-1855	BAZIN	»
1855-1856	BAZIN	»
1856-1857	ORÉ	»
1857-1858	BAUDRIMONT	»
1858-1859	BAZIN	»
1859-1860	BAUDRIMONT	»
1860-1861	ABRIA	»
1861-1862	LESPIAULT	ORÉ
1862-1863	BAUDRIMONT	ROYER
1863-1864	ORÉ	AZAM
1864-1865	AZAM	ROYER
1865-1866	ROYER	H. GINTRAC
1866-1867	H. GINTRAC	O. DE LACOLONGE
1867-1868	O. DE LACOLONGE	GLOTIN
1868-1869	GLOTIN	JEANNEL
1869-1870	LINDER	DELFORTERIE
1870-1871	LINDER	DELFORTERIE
1871-1872	DELFORTERIE	ABRIA
1872-1873	ABRIA	RATHEAU
1873-1874	BAUDRIMONT	SERRÉ-GUINO
1874-1875	SERRÉ-GUINO	BAYSSELLANCE
1875-1876	BAYSSELLANCE	LOQUIN

ANNÉE	PRÉSIDENT	VICE-PRÉSIDENT
1876-1877	LOQUIN	HAUTREUX
1877-1878	HAUTREUX	E. BOUTAN
1878-1879	E. BOUTAN	MICÉ
1879-1880	DUPUY	MILLARDET
1880-1881	MILLARDET	DE LAGRANDVAL
1881-1882	DE LAGRANDVAL	G. RAYET
1882-1883	G. RAYET	FOURNET
1883-1884	G. RAYET	FOURNET
1884-1885	G. RAYET	FOURNET
1885-1886	G. RAYET	BOUCHARD
1886-1887	G. RAYET	BOUCHARD
1887-1888	G. RAYET	AZAM
1888-1889	G. RAYET	TANNERY
1889-1890	TANNERY	GAYON
1890-1891	AZAM	GAYON
1891-1892	DUPUY	GAYON
1892-1893	DROGUET	BLAREZ
1893-1894	BAYSSELLANCE	BLAREZ
1894-1895	BLAREZ	HAUTREUX
1895-1896	DE LAGRANDVAL	HAUTREUX
1896-1897	DURÈGNE	BOULOUCH
1897-1898	BOULOUCH	STROHL
1898-1899	STROHL	RENOUS
1899-1900	RENOUS	SARRAN
1900-1901	SARRAN	BARTHE
1901-1902	BARTHE	CARLES
1902-1903	CARLES	CARMIGNAC-DESCOMBES
1903-1904	CARMIGNAC-DESCOMBES	BARBARIN
1904-1905	BARBARIN	DE NABIAS
1905-1906	DE NABIAS	LOISEAU
1906-1907	LOISEAU	CHADU
1907-1908	BOULOUCH	PRÉVOST

LISTE DES MEMBRES DE LA SOCIÉTÉ

Pendant l'année 1907-1908.

COMPOSITION DU BUREAU POUR L'ANNÉE 1907-1908.

MM. BOULOUCH, *Président.*
PRÉVOST, *Vice-Président.*
PADÉ, *Secrétaire général.*
RICHARD, HUGOT, *Secrétaires adjoints.*
VÈZES, *Archiviste.*
DE SAINT-MARTIN, *Archiviste adjoint.*
CHEVALLIER, *Trésorier.*
BARBARIN, BARTHE, ✱, BLAREZ, CARLES, DENIGÈS, DURÈGNE, CARMIGNAC-DESCOMBES, DE LAGRANDVAL, ✱, DE NABIAS, ✱, PÉREZ, ✱, RENOUS, SARRAN, *Membres du Conseil.*

MEMBRES TITULAIRES (1).

MM. ARRIVAUT, préparateur à la Faculté des Sciences.
AULNAY (D'), propriétaire à Mérignac.
BARBARIN, professeur au Lycée.
BARCKHAUSEN, O. ✱, professeur à la Faculté de Droit.
BARTHE, ✱, professeur à la Faculté de Médecine.
BAUDEUF (Mme), professeur au Lycée de jeunes filles.
BERGONIÉ, ✱, professeur à la Faculté de Médecine.
BLAREZ, professeur à la Faculté de Médecine.
BOULLAY, professeur au Lycée.
BOULOUCH, professeur au Lycée.
BOYER, préparateur à la Faculté des Sciences.
CARLES, agrégé à la Faculté de Médecine.
CARMIGNAC-DESCOMBES, ✱, ingénieur, percepteur à Bordeaux.
CAUBET, professeur à la Faculté des Sciences.

(1) Les membres dont le nom est précédé d'un astérisque sont membres à vie.

MM. CAVALIÉ, professeur agrégé à la Faculté de Médecine.
CHADU, professeur au Lycée.
CHAINE, professeur à la Faculté des Sciences.
*CHAPON, directeur des imprimeries de *La Gironde*.
CHATEAU, licencié ès sciences, pharmacien-major.
CHENEVIER, chimiste en chef au chemin de fer du Midi.
CHEVALLIER, docteur ès sciences, préparateur à la Faculté des Sciences.
COLOT, licencié ès sciences, professeur de Mathématiques.
COUSIN, professeur à la Faculté des Sciences.
DELVAL, ingénieur des Manufactures de l'État.
DENIGÈS, ✻, professeur à la Faculté de Médecine.
DESBROUSSES, ingénieur des Manufactures de l'État.
DEVAUX, professeur à la Faculté des Sciences.
DOUBLET, astronome à l'Observatoire.
DUBAQUIÉ (l'abbé), licencié ès sciences.
DUBOURG, professeur à la Faculté des Sciences.
DUCELLIEZ, préparateur à la Faculté des Sciences.
DUFFOUR, professeur au Lycée.
DUHEM, correspondant de l'Institut, professeur à la Faculté des Sciences.
DUPOUY, professeur à la Faculté de Médecine.
DURÈGNE, ingénieur en chef des Télégraphes.
ELLIE, ingénieur civil.
ESCLANGON, professeur à la Faculté des Sciences.
FALLOT, professeur à la Faculté des Sciences.
GADEN, négociant.
GARD, chef des travaux à la Faculté des Sciences
GAULNE (DE), propriétaire.
*GAYON, O. ✻, correspondant de l'Institut, doyen de la Faculté des Sciences, chimiste en chef à la Douane.
GOGUEL, professeur à la Faculté des Sciences.
GOSSART, professeur à la Faculté des Sciences.
HAUTREUX, ✻, lieutenant de vaisseau, directeur des mouvements du port en retraite.
HOCHART, propriétaire.
HUGOT, docteur ès sciences, chef de travaux à la Faculté des Sciences.
JOLYET, ✻, professeur à la Faculté de Médecine.
JOUET, propriétaire.
JOUGUET, ingénieur des Mines à Paris.
KOWALSKI, professeur de Mathématiques.
KOWALSKI (Jh), docteur ès sciences.
LABATUT, préparateur à la Faculté des Sciences.
LABORDE, docteur ès sciences, sous-directeur de la Station agronomique.
LAGACHE, ingénieur des Arts et Manufactures.
LAGRANDVAL (DE), ✻, professeur honoraire de Mathématiques spéciales au Lycée.
LAMY, architecte.
LANDE, O. ✻, ancien maire de Bordeaux, professeur à la Faculté de Médecine.
LASSERRE, chimiste des Douanes.
LENOBLE, maître de conférences à la Faculté libre des Sciences de Lille.
LOISEAU, ✻, ingénieur en chef des Poudres et Salpêtres.
LOISELEUR, professeur au Lycée.

MM. MANVILLE, docteur ès sciences, préparateur à la Faculté des Sciences.
MARCHIS, professeur à la Faculté des Sciences.
MAURICE, préparateur à la Faculté des Sciences.
MORISOT, préparateur à la Faculté des Sciences.
MOULINE, professeur au collège de Romorantin.
PADÉ, doyen de la Faculté des Sciences.
PALMADE, professeur au Lycée de Montpellier.
PÉLABON, professeur à la Faculté des Sciences de Lille.
PÉREZ (J.), ✱, professeur honoraire à la Faculté des Sciences.
PÉREZ (Ch.), professeur à la Faculté des Sciences.
PICART, professeur à la Faculté des Sciences, directeur de l'Observatoire.
PIETTRE, professeur au Lycée d'Oran.
PITARD, professeur à l'École de Médecine de Tours.
PRÉVOST, ingénieur civil des Mines.
RENOUS, ingénieur civil.
RICHARD, docteur ès sciences, chef des travaux chimiques à la Faculté des Sciences.
ROCH, chimiste.
ROCHOUX, industriel.
ROZIER, professeur de Mathématiques.
SANSON, professeur au Lycée.
*SARRAN, professeur au Lycée.
SERRES, professeur au Lycée.
SIGALAS, professeur à la Faculté de Médecine.
SOULARD, industriel.
VALLANDÉ (de), docteur-médecin au Porge (Gironde).
VÈZES, professeur à la Faculté des Sciences.
VIAULT, ✱, professeur à la Faculté de Médecine.
VIGOUROUX, professeur à la Faculté des Sciences.

MEMBRES HONORAIRES

MM. BERTIN, membre de l'Institut, directeur du Génie maritime.
DARBOUX (G.), C. ✱, membre de l'Institut, doyen honoraire de la Faculté des Sciences de Paris.
LINDER, O. ✱, inspecteur général des Mines, à Paris.
PIONCHON, ✱, professeur à la Faculté des Sciences de Dijon.
ROUX, ✱, directeur de l'Institut Pasteur, à Paris.
VOLTERRA, membre de l'Université royale de Rome.

MEMBRES CORRESPONDANTS

MM. ANDREEFF, professeur à l'Université de Kharkof.
ARDISSONE, professeur de Botanique à l'École Royale d'Angleterre de Milan.
ARIÈS, capitaine du Génie.
CERTZU (Max.), professeur au Gymnase de Thorn.
CHAVASTELON, professeur à la Faculté des Sciences de Clermont.

MM. DILLNER (G.), professeur à l'Université d'Upsal.

ÉLIE, professeur au collège d'Abbeville.

ERNST (A.), professeur d'Histoire naturelle à l'Université de Caracas.

GAUTHIER-VILLARS, ✱, libraire-éditeur, à Paris.

GOMES TEIXEIRA (F.), professeur de l'Academia polytechnica de Porto.

GUIMARAÈS, membre de l'Académie de Lisbonne.

GÜNTHER (Dr. Sig.), professeur au Gymnase d'Ansbach.

HADAMARD, professeur à la Sorbonne.

HAYDEN, géologue du Gouvernement des États-Unis.

LAISANT, ✱, ancien officier du Génie.

MUELLER (baron Ferd. von), membre de la Société Royale de Londres directeur du Jardin Botanique de Melbourne (Australie).

PICART, professeur de Botanique en retraite, à Marmande (Lot-et-Garonne).

ROIG Y TORRES (D. Rafael), naturaliste à Barcelone, directeur de la *Crónica Científica.*

WEYR (Éd.), professeur à l'Université de Prague.

ZAWODNY (Dr), à Vienne.

PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

DE LA SOCIÉTÉ

DES SCIENCES PHYSIQUES ET NATURELLES

DE BORDEAUX

Séance du 24 octobre 1907.

PRÉSIDENCE DE M. CARMIGNAC-DESCOMBES

Le scrutin pour le renouvellement du Bureau de la Société pour l'année 1907-1908 donne les résultats suivants :

Président	M. BOULOUCH.
Vice-Président	M. PRÉVOST.
Secrétaire général	M. PADÉ.
Archiviste	M. VÈZES.
Archiviste adjoint	M. DE SAINT-MARTIN.
Trésorier	M. CHEVALLIER.
Secrétaires adjoints	MM. HUGOT et RICHARD.

Le scrutin pour l'élection des membres du Conseil renouvelables en 1907 ou décédés donne au Conseil la composition suivante :

Conseil d'administration (1907-1908) :

1re SÉRIE Renouvelable en 1908	2me SÉRIE Renouvelable en 1909	3me SÉRIE Renouvelable en 1910
MM. BARBARIN.	MM. CARLES.	MM. DURÈGNE.
BARTHE.	DENIGÈS.	BLAREZ.
DE NABIAS.	PÉREZ.	CARMIGNAC-DESCOMBES.
SARRAN.	RENOUS.	DE LAGRANDVAL.

Sont ensuite élus membres de la Commission des finances et d'impression : MM. Carles, Carmignac-Descombes, de Lagrandval, Sarran.

La Commission de contrôle des comptes du Trésorier sera composée de MM. Desbrousses, Kowalski, Serres.

Sur quelques nouveaux dérivés bromés de la pyridine;

Par M. L. BARTHE.

L'hypobromite de soude est sans action sur la pyridine, quelle que soit la durée de l'action du réactif, à des températures inférieures à 100°. Ces deux liquides ne se mélangent même pas.

Si, dans volume égal de pyridine et d'hypobromite, on ajoute peu à peu, à froid et en agitant, de l'acide chlorhydrique, c'est-à-dire si l'on produit du brome naissant, le mélange s'échauffe. Si, après avoir libéré tout le brome par des affusions successives d'acide chlorhydrique, on chauffe le mélange rendu acide au bain-marie et au réfrigérant ascendant, on obtient une liqueur d'un beau jaune d'or, répandant une odeur qui rappelle celle de la nitrobenzine. En évaporant cette solution au bain-marie, il reste un résidu cristallin formé de chlorure de sodium, de chlorate de soude, et d'un produit organique bromé. Le mélange de sels est lavé sur un filtre sans pli avec de l'alcool anhydre, qui ne dissout que le composé organique, si l'hypobromite était en excès par rapport à la pyridine, ou bien, dans le cas contraire, un mélange du composé organique et de pyridine.

La solution alcoolique du composé organique est d'autant plus longue à cristalliser qu'elle renferme un excès de pyridine qui lui communique son odeur. Pour enlever celle-ci, le mieux est de laver rapidement le composé organique sur filtre avec de l'alcool, bien que cette opération fasse perdre beaucoup de produit.

On peut encore préparer accessoirement ce produit comme nous le verrons plus loin.

Bromhydrate de pyridine, C^5H^5N,HBr. — L'évaporation de la solution alcoolique fournit des feuillets cristallins qui fondent vers 25°-28° en un liquide huileux qui demeure ensuite en surfusion; ils sont très déliquescents; abandonnés à l'air sur une plaque de porcelaine poreuse ou sur du papier buvard, ils fondent et disparaissent; sous cloche, au-dessus de l'acide sulfurique, ils se dissocient au bout de quelque

temps : le brome se sépare, et il reste de la pyridine qui distille vers l'acide sulfurique.

On conserve bien ces cristaux sous cloche au-dessus du chlorure de calcium. Ils sont solubles dans l'eau et l'alcool, insolubles dans l'éther sulfurique et le chloroforme. La solution aqueuse présente une réaction acide par suite de leur dissociation; les alcalis déplacent facilement la pyridine au point qu'il est possible d'évaluer la pyridine dans la solution aqueuse de ces cristaux, à l'aide d'une solution alcaline titrée et d'un indicateur approprié. Leurs solutions ne fournissent pas de précipité avec le chlorure de platine ou le chlorure d'or.

Les propriétés de ces cristaux et leur analyse démontrent qu'ils sont formés de bromhydrate de pyridine, C^5H^5N,HBr.

Dosage du brome. — Ce dosage se fait facilement, à l'état de bromure d'argent, après calcination avec de la chaux.

		CALCULÉ pour C^5H^5N,HBr
Substance.	0,5549	»
AgBr	0,6539	»
Br correspondant	0,2782	»
Br p. 100.	50,14	50,0

Le *dosage de l'azote* s'exécute à l'aide de la méthode de Dumas.

	I	II	
Substance.	0,445	0,481	
Volume d'azote recueilli.	33cc 0	36cc 2	
(P = 760 t = 5°)	(P = 768	t = 9°)	
Azote p. 100.	9,0	9,15	8,75

Enfin, pour le dosage du carbone, il nous a paru avantageux de retenir l'acide carbonique provenant de la combustion du carbone par l'oxyde de cuivre (le brome étant fixé par une colonne de ferrocyanure de potassium) dans une solution titrée et en excès d'eau de baryte contenue dans un tube à boules de Meyer.

Dans ce but on fait une solution d'eau de baryte saturée : on titre celle-ci en en prenant 100 cc. que l'on dilue à 250 cc. avec de l'eau distillée; 100 cc. de cette nouvelle solution sont titrés à l'aide de l'acide sulfurique N/4. On trouve que ces 100 cc. à $\frac{100}{250}$ exigent pour leur saturation N cc. d'acide sulfurique N/4; après absorption de CO^2 produit par la combustion de la substance (*s*), on trouve que pour 100 cc. étendus à 250 cc. il faut *n* cc. de SO^4H^2 N/4, d'où :

Centimètres cubes de solution normale d'eau de baryte précipitée : $(N - n) \times 2{,}5 = V$ cc., et poids *(p)* de carbone correspondant $= \frac{V}{4} \times 0{,}006$; d'où C p. 100 $= \frac{p}{s}$.

	I	II	CALCULÉ pour C^5H^5N,HBr
	—	—	—
Substance	0,243	0,266	»
Nombre de cc. d'acide normal. .	15,4	16,94	»
Carbone correspondant.	0,093	0,10164	»
Carbone p. 100	38,27	38,21	37,50

Tribromopyridine, $C^5H^2NBr^3$. — Si, dans le mélange de pyridine et d'hypobromite en excès, chauffé au bain-marie, on fait dégager tout le brome par affusions successives d'acide chlorhydrique, ou si, dans la liqueur jaune dont il a été question plus haut, on ajoute directement du brome jusqu'à refus, on obtient par refroidissement du mélange de belles aiguilles rougeâtres renfermant quelquefois un excès de brome non fixé, qu'elles perdent par l'exposition à l'air, ou mieux sous cloche au-dessus de l'acide sulfurique. D'ailleurs, pour purifier ces cristaux, il suffit de les faire cristalliser dans l'alcool anhydre. La liqueur qui les a fournis abandonne encore par évaporation des cristaux moins rouges, mélangés de cristaux blancs, qu'on pourrait prendre pour un nouveau composé; mais des analyses nombreuses et non concordantes nous ont fait connaître que ces seconds cristaux étaient formés d'un mélange d'aiguilles rougeâtres, qui se déposent par refroidissement, et de cristaux de bromhydrate de pyridine dont nous avons déjà parlé.

Les cristaux rouges obtenus sont très stables. Ils fondent à 89°-90°. Ils distillent sans décomposition à 230° (H = 760), en fournissant un

liquide huileux qui cristallise sur les parois du verre par refroidissement.

Ils sont peu solubles dans le chloroforme et dans l'éther; projetés dans une solution hydro-alcoolique de sublimé, ils donnent immédiatement un précipité blanc jaunâtre, grâce à la dissociation qui se produit. L'alcool anhydre les dissout sans décomposition. Ils précipitent par les chlorures d'or et de platine.

Ces caractères chimiques les différencient nettement des cristaux blancs déjà analysés et en font très vraisemblablement une tribromopyridine = $C^5H^2NBr^3$. L'analyse montre d'ailleurs qu'ils répondent à cette formule.

Dosage du brome.

	I	II	CALCULÉ pour $C^5H^2NBr^3$
Substance	0,5672	0,450	»
AgBr	1,0103	0,7971	»
Br	0,42988	0,33916	»
Br p. 100	75,79	75,37	75,70

Dosage de l'azote.

	I	II	
Substance	0,4299	0,9577	»
Volume d'azote recueilli.	18cc3	36cc4	»
	(t=11°5 H=769,5)	(t=12° H=769,4)	
Azote p. 100	5,12	4,45	4,42

Dosage du carbone (a été exécuté comme plus haut).

	I	II	
Substance	0,2943	0,4172	»
Nombre de cc. d'acide normal	8cc94	12cc62	»
Carbone correspondant	0,05364	0,0756	»
Carbone p. 100	18,23	18,12	18,92

Monobromopyridine = C^5H^4NBr. — Si, à de la pyridine, on ajoute du brome avec ménagement et si l'on évapore au bain-marie l'excès

de ce dernier, on obtient, après évaporation du liquide, un résidu gommeux. Si l'on traite ce résidu par de l'alcool anhydre, on a, après quelques mois, la solution ayant été laissée sous cloche, des cristaux incolores, déliquescents, se dissociant facilement, surtout en présence des alcalis, qui les décomposent immédiatement en brome et pyridine. Tant qu'ils ne sont pas dissociés, ils paraissent indifférents au tournesol bleu et rouge. Leur solution alcoolique précipite par les chlorures d'or et de platine. Ils fondent à 212°.

L'analyse leur assigne la formule d'une *monobromopyridine* $= C^5H^4NBr$.

Dosage du brome.

		CALCULÉ pour C^5H^4NBr
Substance.	0,452	»
AgBr.	0,5391	»
Br correspondant	0,2294	50,63

Dosage de l'azote.

	I	II	
Substance.	0,4185	0,4090	»
Volume d'azote recueilli.	31cc4	31cc6	»
(H = 770 t = 11°)	(H = 770	t = 11°)	
Azote p. 100	9,06	9,29	8,86

Dosage du carbone.

	I	II	CALCULÉ pour C^5H^4NBr
Substance	0,2250	0,1832	»
Nombre de cc. d'acide normal. .	14cc6	15cc	»
Carbone correspondant.	0,08436	0,069	»
Carbone p. 100	37,49	37,7	37,97

Le *bromhydrate de pyridine* C^5H^5N,HBr, de réaction acide, ne saurait être assimilé à la *monobromopyridine*, C^5H^4NBr, de réaction alcaline,

E. Grimaux(1) avait obtenu un bromhydrate de pyridine bibromé $(C^5H^3NBr^2)^2HBr$ par l'action du brome sur la pyridine; ce composé fond à 126°, et E. Grimaux lui assigne cette formule par analogie avec le bromure de quinoléine qu'il avait préparé antérieurement.

Une *tribromopyridine* C^5H^2BrN a été signalée par Willstätter(2) qui l'a obtenue en chauffant la tétrabromotropine avec de l'acide nitrique; elle fond à 167°-168°, et de plus ses propriétés sont tout à fait différentes des magnifiques cristaux rougeâtres que nous avons préparés.

Enfin, la *monobromopyridine* C^5H^5NBr, obtenue par nous cristallisée, se différencie de la bromopyridine d'Hofmann(3), produit accessoire de la préparation de la dibromopyridine; le produit d'Hofmann, préparé également par G. Ciamician et Deanstedt(4), en faisant agir le bromoforme sur le pyrrol potassé, est une huile distillant à 169°5, à la pression ordinaire. Enfin la monobromopyridine de G. Ciamician et P. Silber(5), résultat de l'action du brome sur le chlorhydrate de pyridine, est une huile distillant à 174°.

Les trois dérivés bromés de la pyridine que nous signalons dans ce travail ne paraissent donc pas avoir été préparés.

Sur la solubilité réciproque de l'essence de térébenthine et de l'alcool aqueux : V. — Résultats;

Par MM. M. VÈZES et R. BRÉDON.

I. — L'application de la méthode précédemment indiquée (Procès-verbaux de la Société des Sciences de Bordeaux, séance du 13 juin 1907) à divers mélanges d'essence de térébenthine et d'alcool aqueux nous a conduits aux résultats que nous allons maintenant exposer. Des mélanges en diverses proportions d'essence de térébenthine et

(1) E. Grimaux, *Bull. Soc. Chim.*, t. XXXVIII, 1882, p. 124.
(2) Willstätter, *in Beilstein Chim. Organ.*, t. IV, p. 106.
(3) Hofmann, *in Beilstein Chim. Organ.*, t. IV, p. 106.
(4) Ciamician et Deanstedt, *Berich. der d. ch. G.*, t. XV, 1882, p. 1172.
(5) G. Ciamician et P. Silber, *Berich. der d. ch. G.*, t. XVIII, 1886, p. 721.

d'alcool aqueux à divers titres (94°7, 85°6, 76°8, 65°4, 49°6 et 18°4 volumétriques) ont été soigneusement agités, puis maintenus en repos pendant un temps suffisant pour l'établissement de l'équilibre; le tout à une température de 19°84, maintenue constante à moins de 0°02 près par un thermostat électrique Marie et Marquis. Il a été pris ensuite des échantillons des deux couches en équilibre à cette température de 19°84, et l'on a mesuré les indices de réfraction (pour la raie D) de ces échantillons après avoir laissé leur température s'élever jusqu'à 25°0. Comme nous l'avons déjà dit, ces données suffisent pour déterminer la composition des deux couches.

Première série. — Mélanges d'essence et d'alcool aqueux à 94°7 volumétriques : $v = 94{,}7$, $y = 0{,}921$ (1).

L'isotherme 19°84 (pratiquement confondue, au degré d'approximation adopté, avec l'isotherme 20°0) rencontre, dans le plan ZOV, la verticale $v = 94{,}7$ en deux points ayant respectivement pour ordonnées $z = 0{,}010$ et $z = 0{,}640$. Si donc on fait des mélanges d'essence et d'alcool à 94,7, seront hétérogènes à 19°84 ceux de ces mélanges dont la teneur z en alcool aqueux sera comprise entre 0,010 et 0,640. C'est entre ces limites qu'ont été faits les mélanges ci-dessous :

MÉLANGE GLOBAL		COUCHE SUPÉRIEURE			COUCHE INFÉRIEURE		
z	v	n	z	v	n	z	v
0,094	94,7	1,3798	0,845	89,3	1,4651	0,020	95,0
0,190	94,7	1,3846	0,766	92,6	1,4636	0,035	95,8
0,288	94,7	1,3873	0,734	93,3	1,4581	0,086	96,2
0,387	94,7	1,3887	0,719	93,6	1,4625	0,045	95,9
0,486	94,7	1,3893	0,713	93,7	1,4634	0,037	95,8
0,586	94,7	1,3899	0,705	93,9	1,4577	0,091	96,2

On voit par ces nombres que la couche supérieure est constituée surtout par de l'alcool aqueux (plus de 70 p. 100), la couche inférieure

(1) Nous désignons toujours par v le titre volumétrique ou degré alcoolique de l'alcool aqueux; par y son titre pondéral; par z le poids d'alcool aqueux contenu dans l'unité de poids du mélange; par n l'indice de réfraction, par rapport au vide, pour la raie D et à la température de 25°.

surtout par de l'essence (moins de 10 p. 100 d'alcool aqueux). A mesure que l'on fait croître la dose d'alcool aqueux contenue dans le mélange global, on voit s'élever, tout en restant inférieur à 94°7, le titre de l'alcool aqueux contenu dans la couche supérieure et, par suite, on voit croître aussi la dose d'essence qu'il tient en dissolution. Dans la couche inférieure, au contraire, le titre de l'alcool aqueux reste à peu près le même, sa valeur (96° environ) étant naturellement supérieure à 94°7 et sa proportion restant toujours inférieure à 10 p. 100.

Deuxième série. — Mélanges d'essence et d'alcool aqueux à 85°6 volumétriques : $v = 85,6$, $y = 0,803$.

Sont hétérogènes à 19°84, dans ce cas, les mélanges contenant au moins une trace et au plus 90,6 p. 100 d'alcool aqueux.

MÉLANGE GLOBAL		COUCHE SUPÉRIEURE			COUCHE INFÉRIEURE		
x	*v*	*n*	*x*	*v*	*n*	*x*	*v*
0,097	85,6	»	»	»	1,4655	0,016	95,0
0,195	85,6	1,3730	0,895	85,4	1,4645	0,027	95,6
0,295	85,6	1,3732	0,891	85,5	1,4641	0,030	95,7
0,394	85,6	1,3731	0,893	85,5	1,4650	0,021	95,0
0,493	85,6	1,3729	0,897	85,3	1,4645	0,027	95,6
0,594	85,6	1,3728	8,899	85,3	1,4645	0,027	95,6
0,694	85,6	1,3725	0,904	85,2	1,4651	0,017	95,0
0,796	85,6	1,3722	0,910	85,1	1,4653	0,018	95,0
0,898	85,6	1,3720	0,914	85,0	1,4650	0,021	95,0

On voit que la séparation de l'essence et de l'alcool est ici beaucoup plus complète que dans le cas précédent. La couche supérieure est encore formée d'alcool aqueux, de titre peu inférieur à 85°6, tenant en dissolution un peu d'essence (10 p. 100 environ); la couche inférieure est formée d'essence contenant au plus 3 p. 100 d'alcool fort (à 95° environ).

Troisième série. — Mélanges d'essence et d'alcool aqueux à 76°8 volumétriques : $v = 76,8$, $y = 0,699$.

Sont hétérogènes à 19°84 les mélanges contenant au moins une trace et au plus 96,5 p. 100 d'alcool aqueux.

MÉLANGE GLOBAL		COUCHE SUPÉRIEURE			COUCHE INFÉRIEURE		
x	*v*	*n*	*x*	*v*	*n*	*x*	*v*
0,099	76,8	1,4651	0,020	95,0	1,3661	0,971	74,7
0,200	76,8	1,4647	0,025	95,7	1,3666	0,966	76,5
0,301	76,8	1,4643	0,028	95,7	1,3664	0,968	75,8
0,401	76,8	1,4641	0,030	95,8	1,3665	0,967	76,1
0,501	76,8	1,4640	0,031	95,8	1,3664	0,968	75,8
0,600	76,8	1,4641	0,030	95,8	1,3661	0,971	74,7
0,701	76,8	1,4641	0,030	95,8	1,3658	0,974	73,7
0,801	76,8	1,4641	0,030	95,8	1,3656	0,976	73,0
0,900	76,8	1,4641	0,030	95,8	1,3656	0,976	73,0

Tandis que l'alcool à 94°7 et l'alcool à 85°6 sont plus légers que l'essence (leurs densités à 15° sont 0,8166 et 0,8470, celle de l'essence étant 0,8660 à cette même température), l'alcool à 76°8 est plus lourd (densité 0,8720 à 15°), et il en est de même *a fortiori* des alcools aqueux à plus bas titre (1). De là résulte une interversion de l'ordre des deux couches. La couche supérieure est maintenant la couche riche en essence : elle ne contient plus que 2 à 3 p. 100 d'alcool fort (à 95° environ). La couche inférieure est la couche alcoolique, formée d'alcool aqueux de titre peu inférieur à 76°8, avec environ 3 p. 100 d'essence.

Quatrième série. — Mélanges d'essence et d'alcool aqueux à 65°4 volumétriques : $v = 65{,}4$, $y = 0{,}576$.

Sont hétérogènes à 19°84 les mélanges contenant au moins une trace et au plus 99,3 p. 100 d'alcool aqueux.

MÉLANGE GLOBAL		COUCHE SUPÉRIEURE			COUCHE INFÉRIEURE		
x	*v*	*n*	*x*	*v*	*n*	*x*	*v*
0,103	65,4	1,4651	0,020	95,0	1,3624	0,997	62,0
0,205	65,4	1,4654	0,017	94,7	1,3626	0,995	63,4
0,307	65,4	1,4650	0,021	95,0	1,3627	0,995	64,1
0,409	65,4	1,4655	0,016	94,7	1,3629	0,993	65,1
0,509	65,4	1,4654	0,017	94,7	1,3627	0,995	64,1
0,609	65,4	1,4655	0,016	94,7	1,3628	0,994	64,8
0,707	65,4	1,4655	0,016	94,7	1,3626	0,995	63,4
0,806	65,4	1,4657	0,014	94,6	1,3626	0,995	63,4
0,903	65,4	1,4655	0,016	94,7	1,3626	0,995	63,4

(1) L'alcool à 79°0 ayant sensiblement même densité qne l'essence, c'est pour cette valeur du titre alcoolique que l'interversion des couches commencera à se produire.

Comme dans le cas précédent, la couche supérieure est formée d'essence, retenant encore de 1,5 à 2 p. 100 d'alcool fort (à 95° environ). La couche inférieure est formée d'alcool aqueux, de titre peu inférieur à 65°4, et retenant encore environ 0,5 p. 100 d'essence.

Cinquième série. — Mélanges d'essence et d'alcool aqueux à 49°6 volumétriques : $v = 49{,}6$, $y = 0{,}421$.

Sont hétérogènes à 19°84 tous les mélanges possibles, sauf ceux constitués par l'un des deux liquides associé à une trace de l'autre.

Dans ce cas, comme dans celui qui va suivre, nous ne donnons, en ce qui concerne la couche inférieure, que les indices mesurés; le calcul de z et de v par la méthode employée dans les cas qui précèdent exigerait en effet ici une extrapolation excessive.

MÉLANGE GLOBAL		COUCHE SUPÉRIEURE			COUCHE INFÉRIEURE
z	v	n	z	v	n
0,106	49,6	1,4657	0,014	94,6	1,3568
0,202	49,6	1,4658	0,012	94,5	1,3576
0,316	49,6	1,4658	0,012	94,5	1,3578
0,419	49,6	1,4657	0,014	94,6	1,3578
0,518	49,6	1,4659	0,010	94,5	1,3578
0,617	49,6	1,4657	0,014	94,6	1,3578
0,714	49,6	1,4659	0,010	94,5	1,3578
0,812	49,6	1,4657	0,014	94,6	1,3578
0,906	49,6	1,4658	0,012	94,5	1,3578

Ici la séparation est devenue à peu près complète. La couche d'essence (couche supérieure) contient encore un peu d'alcool fort (1 à 1,4 p. 100 d'alcool à près de 95°); mais la couche inférieure est formée d'alcool aqueux (à un titre vraisemblablement peu inférieur à 49° volumétriques) ne retenant que des traces d'essence, comme le montre le faible écart de ses indices avec celui (1,3573) de l'alcool à 49°6 employé.

Sixième série. — Mélanges d'essence et d'alcool aqueux à 18°4 volumétriques : $v = 18{,}4$, $y = 0{,}150$.

Sont hétérogènes à 19°84 tous les mélanges possibles de ces deux liquides.

MÉLANGE GLOBAL		COUCHE SUPÉRIEURE		COUCHE INFÉRIEURE
x	*v*	*n*	*x*	*n*
0,110	18,4	1,4668	0	1,3433
0,219	18,4	1,4668	0	1,3434
0,328	18,4	1,4668	0	1,3433
0,429	18,4	1,4668	0	1,3433
0,530	18,4	1,4668	0	1,3433
0,627	18,4	1,4668	0	1,3432
0,725	18,4	1,4668	0	1,3430
0,820	18,4	1,4668	0	1,3432
0,910	18,4	1,4668	0	1,3433

L'essence employée dans cette dernière série d'expériences diffère un peu de celle qui a servi aux autres séries : ses caractéristiques physiques sont :

Densité à 25° 0,8590
Indice de réfraction à 25° (raie D). . . 1,4668
Rotation (tube de 100^{mm}, raie D). . . . — 33°0

On voit que la couche supérieure est formée d'essence pure. La couche inférieure est formée d'alcool aqueux à 18°4 volumétriques, ne retenant que d'infimes traces d'essence, comme le montre le très faible écart de ses indices avec celui (1,3430) de l'alcool aqueux employé. La séparation peut donc être considérée ici comme complète.

Il est à noter dans ce dernier cas — et aussi, à un moindre degré, dans le précédent — que l'émulsion provoquée par l'agitation du mélange est très longue à se résoudre, à la température constante de 19°34, en deux couches nettement distinctes : il faut attendre plusieurs jours pour pouvoir procéder à la prise des échantillons et à la mesure des indices, tandis qu'il suffisait d'une vingtaine d'heures dans les expériences des premières séries. Ce phénomène est d'autant plus marqué qu'il s'agit de mélanges plus riches en alcool aqueux.

II. — Les résultats qui précèdent permettent de nous rendre compte de l'effet produit par une addition progressive d'eau à un mélange donné d'essence et d'alcool.

Soit par exemple, un mélange d'essence et d'alcool à 95° volumétriques ($y = 0,924$), contenant au plus 42 p. 100 d'essence ($z \geqslant 0,580$), et par conséquent homogène à 20° ou aux températures supérieures. Supposons, pour fixer les idées, que sa teneur en essence soit de 20 p. 100 ($z = 0,800$). La composition pondérale de ce mélange sera alors :

Essence. . . .	0,200 . . .	= 0,200	
Alcool.	0,800 × 0,924	= 0,739	} 0,800
Eau.	0,800 × 0,076	= 0,061	
		1,000	

La température étant constamment égale à 20°, ajoutons progressivement de l'eau, en agitant fortement après chaque addition nouvelle, et laissant ensuite reposer. Nous ferons ainsi décrire au point figuratif du système, dans le plan ZOV, une ligne différant peu d'une parallèle à OV dirigée vers les V décroissants. Après addition de 1 p. 100 d'eau, par exemple, le mélange, primitivement défini par les nombres $z = 0,800$, $v = 95,0$, aura acquis la composition suivante :

Essence.	0,200	
Alcool.	0,739	} 0,810
Eau.	0,071	
	1,010	

d'où

$$z_1 = \frac{0,810}{1,010} = 0,802$$

et

$$y_1 = \frac{0,739}{0,810} = 0,912$$

d'où

$$v_1 = 94,0$$

Après addition de 2 p. 100 d'eau, on aurait de même :

Essence.	0,200	
Alcool.	0,739	} 0,820
Eau.	0,081	
	1,020	

d'où

$$z_2 = 0{,}804$$
$$y_2 = 0{,}901$$
$$v_2 = 93{,}3$$

et après addition de 10 p. 100 d'eau :

Essence	0,200	
Alcool.	0,739	0,900
Eau.	0,161	
	1,100	

d'où

$$z_{10} = 0{,}816$$
$$y_{10} = 0{,}821$$
$$v_{10} = 87{,}1$$

Mais la ligne ainsi décrite

$$\begin{bmatrix} z = 0{,}800 \\ v = 95{,}0 \end{bmatrix} \quad \begin{bmatrix} z_1 = 0{,}802 \\ v_1 = 94{,}0 \end{bmatrix} \quad \begin{bmatrix} z_2 = 0{,}804 \\ v_2 = 93{,}3 \end{bmatrix} \quad \begin{bmatrix} z_{10} = 0{,}816 \\ v_{10} = 87{,}1 \end{bmatrix}$$

coupe l'isotherme 20° au point

$$\begin{bmatrix} z = 0{,}808 \\ v = 91{,}2 \end{bmatrix}$$

qui correspond à une addition d'un peu plus de 4 p. 100 d'eau. Donc, après addition d'un peu plus de 4 p. 100 d'eau, on verra le mélange, jusque-là homogène après agitation et repos, se séparer en deux couches, par suite de l'apparition d'une couche inférieure riche en essence.

Lorsque, par addition d'environ 12 p. 100 d'eau, la composition brute du mélange global aura atteint la valeur

$$\begin{bmatrix} z = 0{,}821 \\ v = 85{,}6 \end{bmatrix}$$

la composition des deux couches sera la suivante, comme on le voit

en interpolant les nombres contenus dans le second des tableaux ci-dessus :

Couche supérieure : $\begin{bmatrix} z = 0,911 \\ v = 85,1 \end{bmatrix}$ Alcool à 85°1, contenant environ 9 p. 100 d'essence.

Couche inférieure : $\begin{bmatrix} z = 0,019 \\ v = 95,0 \end{bmatrix}$ Essence contenant environ 2 p. 100 d'alcool à 95°.

L'addition d'eau continuant, on verra se produire l'interversion des deux couches lorsque la composition du mélange global sera voisine de

$$\begin{bmatrix} z = 0,836 \\ v = 79,0 \end{bmatrix}$$

c'est-à-dire lorsqu'il aura été ajouté environ 22 p. 100 d'eau.

Lorsque, après addition de 25,5 p. 100 d'eau environ, la composition brute du mélange global aura atteint la valeur

$$\begin{bmatrix} z = 0,841 \\ v = 76,8 \end{bmatrix}$$

la composition des deux couches sera la suivante (tableau de la 3e série) :

Couche supérieure : $\begin{bmatrix} z = 0,030 \\ v = 95,8 \end{bmatrix}$ Essence contenant environ 3 p. 100 d'alcool à 95°8.

Couche inférieure : $\begin{bmatrix} z = 0,976 \\ v = 73,0 \end{bmatrix}$ Alcool à 73° contenant environ 2,5 p. 100 d'essence.

Lorsque, après addition d'un peu plus de 48 p. 100 d'eau, la composition brute du mélange aura atteint la valeur

$$\begin{bmatrix} z = 0,865 \\ v = 65,4 \end{bmatrix}$$

la composition des deux couches sera la suivante (tableau de la 4e série) :

Couche supérieure : $\begin{bmatrix} z = 0,015 \\ v = 94,6 \end{bmatrix}$ Essence contenant environ 1,5 p. 100 d'alcool à 94°6.

Couche inférieure : $\begin{bmatrix} z = 0,995 \\ v = 63,4 \end{bmatrix}$ Alcool à 63°4, contenant environ 0,5 p. 100 d'essence.

Lorsque, après addition d'un peu plus de 95 p. 100 d'eau, la composition brute du mélange aura atteint la valeur

$$\begin{cases} z = 0{,}898 \\ v = 49{,}6 \end{cases}$$

la composition des deux couches sera la suivante (tableau de la 5e série) :

Couche supérieure :	$z = 0{,}012$; $v = 94{,}5$	Essence contenant environ 1,2 p. 100 d'alcool à 94,5.
Couche inférieure		Alcool à près de 49°, contenant des traces d'essence.

Enfin, lorsque, après addition de 413 p. 100 d'eau, la composition brute du mélange aura atteint la valeur

$$\begin{cases} z = 0{,}961 \\ v = 18{,}4 \end{cases}$$

la composition des deux couches sera la suivante (tableau de la 6e série) :

Couche supérieure	Essence pure.
Couche inférieure	Alcool à 18°4, ne retenant que des traces infimes d'essence.

On voit par ces nombres que, étant donné un mélange d'essence de térébenthine et d'alcool, il n'est pas possible d'en séparer intégralement les constituants sans abaisser en même temps d'une façon très sensible le titre de l'alcool que l'on en retire.

De l'Imprégnation, par la Méthode à l'argent réduit de Cajal, des Neurofibrilles du Lumbricus, consécutivement à l'action du froid;

Par M. J. KOWALSKI.

(Note préliminaire.)

Par une « singularité chimique » des cellules nerveuses ganglionnaires du Lombric, la Méthode de Cajal au nitrate d'argent (après

fixation au formol ammoniacal) n'a jamais donné aucune imprégnation des neurofibrilles.

On sait cependant quels beaux résultats cette méthode a donnés entre les mains du savant histologiste de Madrid, entre celles de ses élèves et de bien d'autres histologistes; mais appliquée par Cajal lui-même au ver de terre, elle ne lui a jamais manifesté les neurofibrilles des cellules ganglionnaires de la chaîne ventrale du Lumbricus. S'il a réussi à les manifester, c'est par la méthode à l'or réduit.

Pour nous faire la main à la méthode de l'argent, ignorant encore les essais infructueux de Cajal, nous choisîmes le Lombric comme objet de nos essais.

Dès nos premières tentatives, en suivant scrupuleusement le procédé de Cajal, nous obtînmes l'imprégnation des neurofibrilles.

D'autres essais postérieurs ne nous donnèrent plus de résultat jusqu'au jour où nous voulûmes essayer l'influence du froid sur les neurofibrilles.

Ayant soumis des vers à une température de — 5° environ, pendant un quart d'heure, nous les sacrifiâmes et les soumîmes au même traitement que dans nos essais précédents. Dès ce premier essai de refroidissement, les neurofibrilles refirent leur apparition. L'imprégnation était excellente.

Étonné de cette réapparition de l'imprégnation, que le froid semblait avoir aidée, nous eûmes l'idée de rechercher si nos premiers essais tentés le 21 janvier 1907 n'avaient pas été faits avec une température très refroidie et si, par suite, sans que nous l'ayons voulu, le froid avait fait sentir son influence sur les animaux traités et avait créé un état physiologique particulier avec un état chimique spécial qui avait favorisé l'imprégnation.

Or, en effet, la moyenne de la température du 21 janvier avait été de 1°2, le minimum — 2°9. La température moyenne de la semaine où les animaux furent conservés dans une pièce non chauffée, fut enfin de — 0°5. Elle fut inférieure à la température normale : 2°1 de 2°6.

Les conditions de température étaient donc, dans les deux essais, sinon identiques, du moins analogues.

D'autres expériences nous diront si effectivement c'est bien à une action du froid qu'est due chez le Lombric l'imprégnation des neurofibrilles, qui à l'état normal se montrent réfractaires à l'argent. Il

nous le semble déjà, car les neurofibrilles de nos préparations présentent les caractères d'hypertrophie et d'épaississement qui ont été signalés par divers auteurs, Cajal, Marmisco, Dustin, Telbo, etc., soit chez des animaux (Vertébrés et Invertébrés) soumis à un froid artificiel, soit chez des animaux soumis au froid naturel et en état d'hibernation.

Cette hypertrophie des neurofibrilles est surtout prononcée dans la zone de la cellule où aboutissent les prolongements afférents ou dendritiques. Il semblerait que la perturbation première, due au froid, se manifeste d'abord dans cette zone. Cela est surtout visible dans les cellules bipolaires, en chapeau de gendarme, comme les a désignés M. de Nabias, dans ses recherches histologiques sur les centres nerveux des Gastéropodes... Nous signalerons aussi dans ces cellules l'excentricité du noyau. Elle y est excessivement frappante... C'est toujours dans le cône d'émergence de l'axone que le noyau se trouve placé.

En terminant, nous voulons noter aussi l'imprégnation des cellules nerveuses intestinales du Lombric. Le réseau intra-cellulaire y apparaît nettement à mailles très larges... Le froid ne semble pas y avoir fait sentir son action, car les neurofibrilles sont fines, sans épaississement ni grumeaux dans la trame qu'elles forment. Ce sont des cellules multipolaires, logées en nombre considérable dans le tissu conjonctif situé à la base des replis longitudinaux du tube digestif. Elles semblent analogues, sauf les deux réseaux périphérique et périnucléaire, à celles qu'Azonlay a décrites dans le tissu conjonctif autour du tube digestif de la sangsue.

Le fluor et les produits œnologiques;

Par M. P. CARLES.

Les fluorures sont des antiferments pour boissons dont la loi française des fraudes interdit l'usage. Bien qu'ils soient, au contraire, tolérés dans d'autres pays viticoles, cette interdiction nous paraît légitime. Ce n'est pas parce que les doses que l'on ajoute ordinairement soient susceptibles de nuire à la santé, mais parce qu'on serait

amené inconsciemment à élever si bien ces doses qu'elles finiraient par devenir nuisibles (1). L'exemple suivant va nous le faire pressentir.

Il y a quelques mois, une honorable maison du Midi avait vendu des vins blancs, dits de liqueur, à une maison de Bordeaux des plus scrupuleuses dans ses achats. Les vins, agréés à destination, sauf analyse défavorable, furent refusés. La chimie les trouvait incontestablement fluorurés. L'expéditeur fut décontenancé. De bonne foi réelle, il confirma que le vin avait été fait sous sa surveillance directe avec des moûts de raisins rouges vinifiés en blanc et concentrés; mais que jamais on ne les avait traités par des agents fluorurés. S'ils contiennent du fluor, dit-il, c'est que la nature l'y a mis ou que mes fournisseurs en ont glissé dans le noir animal, le tannin ou les clarifiants dont je me suis servi.

Il nous a paru d'intérêt général de discuter ces réserves.

NATURE. — Empressons-nous de reconnaître que des traces de fluorures doivent exister dans la sève de la vigne, puisqu'on en retrouve dans les cendres de sarment. Cependant nous n'avons pu en relever dans celles des marcs de vendange. Il semble que ce soit à cause de la nature acide du vin, suffisante pour les entraîner en dissolution. Ce qui donne crédit à cette hypothèse, c'est qu'on en retrouve des traces dans quelques vins. Toutefois elles n'apparaissent guère alors qu'en alcalinisant le vin, sans quoi le fluor n'y est insolubilisé ni par la chaux ni par la baryte (2).

NOIR ANIMAL. — Lorsqu'on recherche le fluor dans les noirs décolorants destinés à l'œnologie, il n'est pas rare de l'y rencontrer de façon des plus nettes. Ce fait mérite d'en dévoiler les origines.

Le noir animal, chacun le sait, provient de la calcination en vase

(1) Les fluorures comme les phosphates sont utiles à la formation du système osseux et spécialement du système dentaire. Mais c'est toujours à dose très faible, sans quoi l'organisme de certains sujets les éliminerait difficilement et ils en souffriraient. Pareille chose arrive avec le sel marin qu'on considère d'action indifférente; lui aussi est utile, inutile ou nuisible selon la dose ingérée.

(2) Quand on traite les vins par l'acétate de chaux ou mieux celui de baryte pour insolubiliser les fluorures, une notable partie reste en dissolution. La proportion paraît être en rapport avec le degré d'acidité du liquide. Pour en avoir la preuve, il suffit d'alcaliniser légèrement par l'ammoniaque le liquide filtré contenant un excès de sel de baryte. Souvent ce deuxième précipité est plus riche en fluor que le premier.

clos des os des grands mammifères domestiques. Or, il n'existe nulle part et dans aucune espèce animale des os sans fluorures terreux. La nature les y a placés à dessein à côté des carbonates et des phosphates calcaires.

Lorsque ce noir est destiné à la décoloration des vins, il est utile qu'il soit lavé à l'eau chlorhydrique. Cet acide enlève non seulement les carbonates et la majeure partie des phosphates dont la nature basique affadirait les vins, mais il rend aussi le carbone restant plus poreux et plus actif.

Or, l'acide dissout d'abord les carbonates, les phosphates ensuite, tandis que les fluorures ne viennent que les derniers; de telle sorte que si on ménage trop l'acide, les fluorures ont une tendance à s'accumuler pour ainsi dire dans les dernières parties, dans celles qu'on garde précisément pour l'emploi œnologique.

Voyons un autre point :

Tous les sels calcaires solubilisés par l'eau chlorhydrique ne se séparent pas brusquement du noir très poreux. Pour les enlever, il faut soumettre le noir déposé à une série de lavages à l'eau. Mais ces lavages ne sont pas des lessivages ou déplacements. S'ils entraînent ces sels, c'est par diffusion et dilutions successives. Voilà pourquoi, après avoir décalcifié 100 grammes de noir par autant d'acide chlorhydrique dilué dans un litre d'eau et procédé ensuite à huit lavages, chacun avec un litre d'eau, nous avons encore retrouvé nettement du fluor dans les eaux de ce dernier.

Disons même que quelques grammes de ce noir *essoré,* traités par de l'eau tartriquée à 8 grammes par litre, ont fourni encore assez de fluor pour graver le verre.

Tous ces faits nous disent qu'il n'est pas aussi aisé qu'on se l'imagine de priver les noirs lavés à l'acide de leur fluor naturel. On conçoit donc qu'après tous les lavages à l'eau nécessaires, ils soient encore susceptibles de céder du fluor aux vins très acides et plus aisément encore à leurs moûts, dont le degré d'acidité est généralement le double.

En dehors de ce qui précède, on rencontre encore des noirs en pâte [1] qui, quoique bien réduits à l'état de carbone hydraté, sont si

[1] Dans ces conditions, l'eau qu'ils retiennent remplace sensiblement le poids des sels que l'acide a dissous.

franchement fluorurés qu'il y a lieu de chercher à ce fluor une autre origine. C'est qu'en réalité il y a été ajouté, tardivement le plus souvent, sous forme d'acide hydrofluosilicique. L'intervention de cet acide a pour but d'empêcher la pullulation des moisissures dès que le noir est mis à l'air.

La théorie dit bien que cet acide passe dans les lies dès qu'il est mis au contact des sels de potasse du vin: mais cette précipitation est très lente dans les vins acides. On dirait même qu'elle n'y est que partielle; aussi n'est-il pas étonnant que les vins ainsi traités acquièrent de ce côté une part de leur fluoruration artificielle.

Tannins. — Avec les tannins aurons-nous encore à suspecter la présence du fluor?

S'il était possible de s'en tenir au tannin pur à l'éther, dit de Pelouze, on pourrait être rassuré, car dans les échantillons essayés nous n'en avons pas décelé de traces.

Mais il faut être circonspect avec les tannins dits à l'alcool ou à l'eau, car avec quelques bonnes marques nous avons pu déjà graver nos plaquettes de verre.

Quant aux tannins communs, à ceux qu'on a baptisés tannins pour vins rouges, probablement parce qu'ils donnent des solutions toujours très colorées et de trouble persistant, ils nous ont tous fourni des gravures dénotant du fluor en très sensible proportion (1).

N'oublions pas que ces espèces sont fort impures, puisque, à poids égal, elles précipitent de 35 à 40 p. 100 de gélatine de moins que les précédentes.

Ces faits méritent encore un commentaire.

Lorsqu'on recherche le fluor dans les cendres de chêne, on l'y retrouve de façon nette, mais sans abondance.

Si on répète l'opération sur 50 grammes de galles d'Alep (2), d'où

(1) Pour rechercher le fluor dans le tannin on peut procéder de deux façons :

1° Le faire dissoudre dans dix fois son poids d'eau et verser dans la solution du chlorure de baryum et de l'acétate de potasse. Laisser déposer, filtrer, laver, calciner le filtre et traiter les cendres par l'acide sulfurique dans un creuset recouvert de la plaque de verre cirée ordinaire.

2° Ou, moins bien, arroser le tannin avec de l'eau de baryte *bien limpide*, calciner, laver les cendres à l'eau acétique et finalement les traiter par l'acide sulfurique et le verre ciré avec réserves.

(2) Les galles concassées sont mises à digérer une nuit dans de l'eau de baryte *bien limpide* et calcinées. Les cendres sont traitées comme du tannin ci-dessus.

l'on extrait ordinairement le tannin, on ne l'y rencontre plus, quoique elles aient été alimentées exclusivement avec la sève du chêne. Avec les galles de Chine, au contraire, fournies par le *Rhus japonica* ou autres, on en rencontre des quantités nettes. 25 grammes suffisent à donner une gravure lisible. Ces galles servent aussi à l'extraction du tannin commercial.

Malgré ces résultats positifs, nous estimons que lorsqu'on retire du tannin commercial assez de fluor pour graver très nettement le verre, c'est qu'il a été volontairement ajouté. La combinaison employée en pareil cas doit être encore l'acide fluosilicique. Si on a recours à lui, c'est pour empêcher les moisissures d'infester le produit d'expression des galles; car on sait que ces liquides constituent pour elles un bon bouillon de culture et qu'elles transforment le tannin en dérivés œnologiquement inertes. Comme les basses matières donnant des tannins de qualité secondaire moisissent plus aisément que les autres, on conçoit que la proportion de fluorures trouvée ci-dessus soit en raison inverse de la qualité du tannin.

Clarifiants pour vins. — Depuis quinze ans on en a créé des centaines de marques. La plupart sont formés de gélatines blanches destinées aux vins blancs ou aux vins rouges légers, et de gélatines foncées pour les vins rouges.

Comme la plupart de ces colles, les dernières surtout, sont extraites des os et que nous avons dit plus haut que tous les os sans exception renferment du fluor naturel, nous avons pensé qu'il n'était pas indifférent de savoir si dans leur fabrication les gélatines n'en entraînaient pas. A cet effet, nous en avons traité 25 grammes comme le tannin de tout à l'heure, mais aucune trace sur le verre ne s'est manifestée.

Et cependant, bien des clarifiants contiennent du fluor en sensible proportion. Son origine est encore l'acide fluosilicique, qu'à cause de son manque d'odeur et de sa constance on préfère à l'acide sulfureux autrefois employé.

En résumé : La quantité de fluor naturel que renferment parfois les vins est seule utile à notre organisme et pondéralement négligeable.

Dans le noir animal préparé pour l'œnologie, on en trouve quelquefois des quantités très sensibles, partie naturelle, sans inconvénients hygiéniques, partie ajoutée pour éloigner les moisissures.

Le tannin de Pelouze n'en renferme pas, mais il y a des tannins de

qualité avec lequel on peut graver le verre. Les tannins communs en contiennent davantage encore. Une partie de ce fluor peut provenir non des galles d'Alep, mais des galles de Chine. La majeure partie doit toutefois avoir été ajoutée pour éloigner les moisissures décomposantes dans les traitements des galles.

Il n'y a pas de fluor dans les gélatines, mais on en trouve quelquefois dans les clarifiants. Il paraît provenir de l'addition d'acide fluosilicique, agent de conservation fixe et inodore.

Conclusions. — D'après ce qui précède, un récoltant peut voir son vin suspecté de fraude au fluor, s'il l'a soigné avec des produits œnologiques tels que ceux qui précèdent. Comme il est prudent de ne pas permettre l'accumulation des fluorures dans les boissons, l'interdiction légale est fondée. La loi est sage de ne tolérer que l'emploi de tannins et de noirs commercialement purs. Aux intéressés avertis à prendre leurs mesures en conséquence.

Séance du 7 novembre 1907.

PRÉSIDENCE DE M. BOULOUCH

L'intoxication plombique par la vaisselle culinaire;

Par le Dr P. CARLES.

Il y a longtemps que cette intoxication existe, que les hygiénistes la dénoncent et que les médecins connaissent ses effets; effets d'autant plus funestes qu'ils se produisent sournoisement au début par des symptômes imprécis quoique sérieux.

Avec nos mœurs démocratiques actuelles, il est bon de le rappeler au public. Certains spécialistes ont même le devoir de le répéter entre temps, afin que chacun se tienne en garde. Ce devoir est même d'autant plus impérieux que, dans ce public, ceux qui pâtissent le plus de cet état de choses appartiennent en très grande majorité à la classe ouvrière, c'est-à-dire à celle que son incompétence rend incons-

ciente du mal qui l'attend. Quant aux autres victimes, les plus nombreuses après les précédentes, ce sont les gens des petites villes, des bourgs et même des villages, de toutes les agglomérations enfin où l'hygiène est le moins observée et le moins armée pour la défense.

Quand on parcourt ces localités, il n'est pas rare de trouver sur une grande voie, mais toujours dissimulé dans un coin, un étameur de vaisselle culinaire, ayant la spécialité de la fonderie des cuillères d'étain; car c'est la partie la plus rémunératrice de son métier. Il blanchit bien les fourchettes de fer, mais si on consent à faire le sacrifice d'un peu d'étain et si on ajoute une petite rémunération, il sait assortir les fourchettes aux cuillères et en faire des couverts aux goûts modernes.

Le prix de la refonte est si modique qu'il est difficile de résister à la tentation. Il se rencontre toutefois des méfiants. Alors l'industriel leur propose de venir eux-mêmes mettre le vieil étain dans le creuset, ils le verront fondre et même mouler. En un quart d'heure ils seront servis.

Cependant, si ce témoin soupçonneux reste jusqu'au bout, on lui dit : « Nous allons, à nos frais, ajouter un supplément de métal apte à revivifier le vieux, à lui donner du corps et de l'éclat ! »

Hâtons-nous de déclarer que ce régénérateur est formé de plomb et d'antimoine. La ménagère a donné de l'étain pur ou à peu près, et on lui rend un alliage où cet étain ne figure plus que pour moitié. L'analyse dénote, en effet, qu'il est formé de : étain 50, antimoine 15 et plomb 35; le tout pour 100 parties.

Si l'ignorant qui s'est laissé ainsi duper n'y était que pour une perte financière déjà bien sensible (le prix du plomb est un peu moins du dixième de celui de l'étain), le préjudice causé ne serait pas trop grand pour lui; mais en échange de la moitié de son étain, métal bien salubre, il a reçu de l'antimoine et du plomb, métaux toxiques, dont le dernier surtout est spécialement à redouter.

Qu'on ne croie pas, en vérité, qu'à cause du mélange avec l'étain, le plomb va être préservé de l'attaque dissolvante des aliments. A propos de l'action dissolvante du plomb par certaines eaux potables, nous avons démontré que cette action est d'autant plus rapide et profonde que le plomb est plus impur, ou, ce qui est plus exact, allié à un plus grand nombre de métaux et que ces métaux sont plus abondants. (V. *Journ. ph. et chim.*, XII, 1900, p. 517.)

Pour être témoin de l'attaque, il n'y a qu'à mettre les cuillères ou

fourchettes dans de l'eau vinaigrée et on constatera au bout de quelques heures que cette eau brunit fortement avec une addition d'hydrogène sulfuré, ou moins bien avec une dissolution étendue de foie de soufre des pharmacies. On arrive même parfois à obtenir un précipité avec le chromate de potasse.

Quant à l'antimoine, il résiste mieux. Voilà pourquoi, lorsque les salades, tomates, oseille et aliments acides de toute nature ont dissous la majeure partie du plomb le plus superficiel, les belles cuillères du fraudeur deviennent noires. Cette couleur est en partie provoquée par l'antimoine dont c'est la teinte.

Au surplus, ces couverts, à cause même du plomb, sont beaucoup plus sensibles que l'étain blanc et salubre à l'oxydation initiale et à la sulfuration noire que détermine le soufre de l'oignon, de l'ail, des navets, des choux, des œufs et autres, de telle sorte que, du mirage du début, il ne reste bientôt à la ménagère que des couverts sans valeur marchande et plus noirs que n'eût été jamais l'étain.

Quant à l'insalubrité, elle diminue sans doute avec l'usage, mais elle est toujours présente et prête à se manifester brusquement. Voici comment :

Par suite de la dissolution du plomb superficiel, et du contact du corps gras, il se forme à la surface de ces couverts une couche de minuscule épaisseur formée d'étain, d'antimoine, de sulfure et d'oléate de plomb. Elle est très adhérente. Cette couche est peu accessible, il faut le reconnaître, à l'action dissolvante de la plupart de nos aliments. Sa protection est d'autant plus puissante et efficace qu'elle est plus ancienne, plus noire et, ainsi que le dit le vulgaire, que les couverts sont plus culottés.

Mais le jour où une ménagère jalouse de son matériel les décape et récure avec de la cendre, du sable ou du papier à verre, afin d'en faire des couverts d'argent(!), alors le plomb, mis à nu, se dissout brusquement sans que nos organes en soient en rien avertis ; mais sa présence se manifeste vite avec les conséquences sournoises et graves que nous avons fait pressentir.

La malpropreté, en pareil cas, est un gage de santé !

C'est cette irrégularité dans la protection du plomb sous-jacent qui a mis les hygiénistes en désaccord à son sujet. C'est elle qui a fait dire à Proust que l'alliage de 1 d'étain et 3 de plomb ne cède pas de plomb à l'acide acétique, tandis que Pleischl affirme qu'il y a toujours

dissolution, quelles que soient les proportions de l'alliage. Quant à Roussin, il a écrit que l'alliage à 5 p. 100 de plomb ne cède rien à l'acide acétique, qu'il faut arriver pour cela à 10 p. 100 de plomb *(Dict. Wurtz,* art. *Plomb).*

Voici, du reste, ce que nos grands maîtres en hygiène et en toxicologie disent du plomb :

« L'empoisonnement par le plomb et ses nombreuses préparations est de beaucoup le plus fréquent de tous, si on compte les cas où il résulte soit de l'exercice de certaines professions soit de l'usage de certaines substances alimentaires, altérées par des mélanges ou des falsifications. » (Tardieu et Roussin, 714, art. *Plomb.*)

Quant au professeur A. Gautier, il a écrit dans son *Cours de chimie,* p. 593 :

« Les effets du plomb sont d'autant plus redoutables qu'ils sont au début lents, obscurs, insidieux et faciles à confondre avec les symptômes qui se manifestent à la suite d'une foule de causes banales de débilitation. »

Quel remède apporter à pareille situation ?

C'est de signifier aux municipalités qu'elles ont la responsabilité des fraudes, surtout quand elles se passent en pleine rue plus qu'ailleurs. C'est de leur démontrer qu'elles ne peuvent arguer de leur incompétence puisqu'elles ont toujours pour les conseiller, en pareil cas, des pharmaciens et des médecins, gardiens naturels de la santé publique. C'est de leur rappeler qu'il existe, pour la sauvegarde de l'hygiène, un conseil officiel au chef-lieu d'arrondissement : qu'il y en a un plus important au chef-lieu de département. C'est de leur dire, enfin, que si on a mis naguère un certain retentissement dans la création de chimistes officiels régionaux, c'est non seulement pour déceler le mouillage du vin ou autres fraudes, hygiéniquement bénignes ou contestables, mais surtout pour réprimer celles qui sont anciennes, d'insalubrité incontestée et qui s'insinuent chez le faible et le pauvre de préférence.

En procédant à cette répression, nous estimons qu'on sera aussi utile à la santé publique qu'en procédant à la désinfection à domicile à la suite de maladies contagieuses, qu'en établissant des bains-douches, des débits de tempérance, des crèches et autres œuvres officielles ou officieuses, dont quelques-unes sont tout à l'honneur de grands philanthropes modernes.

En résumé, le genre de fraude que nous venons de dénoncer une nouvelle fois est aussi nuisible à la santé publique que banal. Celui qui se produit avec les étamages directs est aussi commun et plus nuisible peut-être encore (1). Pour les combattre on n'a jamais été aussi bien outillé qu'avec le ministère des nouveaux chimistes officiels. On pourra discuter leur compétence hygiénique, mais non certainement leur habileté technique. C'est ici suffisant.

Sur des combinaisons de l'acide borique et de l'acide sulfo-salicylique;

Par M. BARTHE.

Communication verbale.

Sur la présence du « Lernæodiscus galatheæ » Smith dans le golfe de Gascogne;

Par M. CHARLES PÉREZ.

A l'occasion du Congrès international des Pêches maritimes, qui s'est tenu à Bordeaux au mois de septembre dernier, une excursion a été organisée à Arcachon à bord d'un des chalutiers à vapeur de la Société des Pêcheries nouvelles. Au cours de cette excursion, un coup de chalut à plateaux a été donné, à dix milles environ au large du feu du Ferret, par soixante brasses de fond. Si, en raison de l'engin employé, la prise en poisson fut médiocre, en revanche un assez grand nombre de petites Galathées roses, *Galathea dispersa* Spence Bate, furent ramenées, cramponnées aux mailles mêmes du filet.

(1) Le professeur A. Gautier, qui est l'hygiéniste actuel le plus au courant de la question du plomb, dit dans son ouvrage *le Cuivre et le Plomb*, p. 194 : « L'étamage tel qu'il se fait aujourd'hui est une pratique essentiellement inutile et dangereuse. » Page 205 : « La pratique de l'étamage doit être considérée comme dangereuse. »

Cette opinion est basée sur ce que, par suite d'une indifférence coupable, on laisse les étameurs employer des alliages plombiques au lieu d'étain fin prescrit par la loi.

Sur une cinquantaine d'individus examinés, j'ai eu la chance d'en trouver cinq porteurs d'un Rhizocéphale orangé ou rouge cinabre, appartenant au genre *Lernæodiscus;* un exemplaire portait même simultanément deux parasites.

Dans sa récente monographie des Rhizocéphales du Golfe de Naples (*Fauna und Flora des Golfes von Neapel, Monogr. 29,* 1906) Geoffrey Smith signale sous le nom de *Lernæodiscus Galatheæ* un Rhizocéphale parasitant *Galathea dispersa* à Naples et *Galathea intermedia* en Norvège.

Le type que j'ai recueilli est bien vraisemblablement identique à celui qui parasite à Naples la même Galathée. On peut douter de l'identité des parasites de deux hôtes différents; mais puisque Smith figure sous le nom de *L. Galatheæ* le parasite de *G. dispersa*, c'est à cette espèce que le nom doit rester.

C'est, en tout cas, une espèce nouvelle pour le golfe de Gascogne, qui lui est commune avec la Méditerranée et, à ce double titre, intéressante à signaler. On voit en outre par ce qui précède que c'est une forme relativement fréquente, et ce point est encore à retenir, car il en résulte la possibilité de rechercher avec quelques chances de succès des parasites cryptonisciens de ce Lernæodiscus, dont l'étude serait pleine d'intérêt.

Séance du 21 novembre 1907.

PRÉSIDENCE DE M. BOULOUCH

Action réciproque du nickel et du plomb;

Par M. Em. VIGOUROUX.

Les travaux relatifs à ces deux métaux sont rares : Tuputti (1) a pris du nickel très divisé qu'il a exposé à plusieurs reprises au feu du fourneau à coupelle avec du plomb. Sans se fondre, le nickel s'est uni au plomb en grande quantité et s'est entièrement oxydé.

(1) Tuputti, *Ann. chim.*, série I, t. LXXVIII, p. 145; 1811.

Nous, au contraire, nous avons cherché à éviter l'oxydation en chauffant ces deux corps en présence de l'hydrogène. L'opération s'effectuait dans des nacelles en magnésie placées à l'intérieur de tubes en porcelaine parcourus par de l'hydrogène pur et sec et chauffés jusqu'au voisinage de leur point de ramollissement.

Premier essai. — Nous prenons en poids : nickel, 10 parties; plomb, 90 parties.

Après la chauffe, pendant laquelle le plomb distille, nous trouvons comme composition du culot :

Nickel.	14,89	p. 100
Plomb.	85,24	—
	100,13	

Sa cassure diffère sensiblement de celle du plomb; elle est légèrement grenue, sa surface présente des cristaux brillants, il se laisse couper et s'aplatit facilement sous le marteau.

L'acide azotique l'attaque et le dissout rapidement.

L'acide sulfurique en solution en renfermant 30 p. 100, agissant à l'ébullition, dissout du nickel et forme, comme résidu, du sulfate de plomb que l'on élimine par dissolution dans l'acétate d'ammonium.

En continuant l'attaque de l'alliage, on enlève surtout du nickel et le corps résiduel arrive à contenir jusqu'à 98,80 p. 100 de plomb, le reste étant constitué par le premier métal.

L'acide chlorhydrique à 10 p. 100, agissant à l'ébullition, dissout surtout le plomb et amène un résidu qui ne décèle que du nickel à l'analyse.

Deuxième essai. — Nous le constituons avec parties égales des deux métaux, placés dans les mêmes conditions précédentes. Le culot obtenu est homogène, présente une cassure cristalline en apparence, se coupe assez facilement, se brise même et s'écrase au mortier d'Abich.

Sa composition est :

Nickel.	50,92	p. 100
Plomb.	49,70	—
	100,62	

L'acide sulfurique, agissant sur le culot broyé, ne réalise qu'une attaque lente qui entraîne le nickel en solution. La proportion de nickel diminue de plus en plus sous l'action réitérée de ce liquide, bien qu'il passe un peu du second métal à l'état de sulfate. Finalement, on ne sépare que du plomb ne contenant, en fait de nickel, que des traces non dosables.

L'acide chlorhydrique à 10 p. 100 et bouillant dissout beaucoup de plomb; à mesure qu'on renouvelle cette action, on voit ce dernier disparaître peu à peu, et la substance résiduelle n'est plus constituée que par le nickel.

Troisième essai. — On a mélangé 80 parties de nickel à 20 parties de plomb et l'on a comprimé les deux substances afin d'obtenir, après fusion, une masse homogène. Le culot formé, bien que se cassant facilement, s'aplatit sous le choc. Il renferme :

Nickel.	86,02 p. 100
Plomb.	13,46 —
	99,48

L'acide sulfurique bouillant, en solution étendue à 30 p. 100, attaque les deux métaux simultanément et, comme le plomb est ici en plus faible quantité, c'est le nickel qui reste en dernier avec des traces de l'autre métal. L'addition de quelques gouttes d'acide azotique à la liqueur sulfurique conduit au même résultat.

Quant à l'acide chlorhydrique étendu et bouillant, après plusieurs attaques réitérées, précédées de lavages des résidus à l'eau, il a donné finalement un corps ne renfermant plus que du nickel.

Analyse. — Dissolution de l'alliage dans l'acide azotique étendu, précipitation du plomb à l'état de sulfate; dosage du nickel par électrolyse.

Conclusions. — Ces alliages sont attaqués par l'acide sulfurique en abandonnant du plomb souillé de petites traces de nickel. L'acide chlorhydrique agit de préférence sur le premier métal et isole du nickel ne renfermant que des traces de plomb. Les deux éléments n'y

paraissent pas combinés, mais leur dissolution mutuelle peut être possible.

Ajoutons que tous ces corps sont attirables à l'aimant, à la température ordinaire, même ceux qui ne contiennent que peu de nickel.

État chimique des alliages de cobalt et de plomb;

Par M. DUCELLIEZ.

Lorsque l'on chauffe du cobalt avec du plomb, ce dernier se rassemble à la partie inférieure de la masse. Pour avoir des lingots bien homogènes, j'ai fait des comprimés à la presse hydraulique avec du cobalt en poudre et du plomb en menus fragments. Pour obtenir une division suffisante du plomb, ce métal a été martelé et la lame mince ainsi obtenue a été coupée. Les métaux employés ont été purifiés au laboratoire.

Le comprimé placé dans une nacelle en magnésie a été chauffé fortement, au four Schloesing, dans un courant d'hydrogène. La température obtenue a été suffisante pour distiller une partie du plomb; ce métal n'entraîne pas de cobalt.

J'ai préparé ainsi quatre lingots de compositions différentes, ils ont été attaqués : 1° par l'acide azotique très étendu; 2° par l'acide chlorhydrique à 10 p. 100; 3° par l'acide sulfurique à 30 p. 100.

L'attaque par l'acide azotique est vive; le tout passe rapidement en solution.

L'action de l'acide chlorhydrique est nette; il y a mise en solution de cobalt et de plomb et le résidu ne contient que du cobalt.

L'acide sulfurique attaque lentement ces alliages : du cobalt se dissout, on retrouve au fond du ballon du sulfate de plomb et une matière métallique. On élimine le sulfate de plomb par lavages à l'acétate d'ammoniaque et on obtient ainsi du plomb dans lequel le cobalt ne fait jamais complètement défaut.

Les lingots sont tous attirables à l'aimant à la température ordinaire, même ceux contenant très peu de cobalt. Le magnétisme de ces alliages augmente avec la teneur en cobalt. Ce métal s'y comporte donc comme à l'état libre.

Culot I. — Le comprimé a été fait avec : cobalt, 20 parties; plomb, 80 parties. Le culot auquel il a donné naissance est brillant et assez dur, quoique malléable; il a pour composition :

	Culot I
	—
Cobalt	22,84 p. 100
Plomb	76,68 —
	99,52

Attaque par l'acide chlorhydrique. — L'alliage a pu être martelé et la lame ainsi obtenue a été coupée en petits fragments. Ces derniers ont été traités par l'acide chlorhydrique à 10 p. 100. Il rentre en solution beaucoup de plomb et peu de cobalt. On est averti de la disparition du plomb dans le résidu par la grande quantité de cobalt qui passe en solution dès le début d'une attaque subséquente. Le résidu, après quatre opérations identiques effectuées successivement, est faible et contient exclusivement du cobalt.

Attaque par l'acide sulfurique. — La matière, fragmentée comme précédemment, a été mise dans un ballon à réfrigérant avec de l'acide sulfurique à 30 p. 100. J'ai maintenu l'ébullition pendant trois jours. Le liquide d'attaque se colore fortement en rouge, et on trouve un résidu entouré de sulfate de plomb pulvérulent. Des attaques successives effectuées sur les résidus débarrassés du sulfate de plomb par lavages à l'acétate d'ammoniaque isolent des corps de plus en plus malléables : dès la troisième action, on peut les aplatir au mortier d'agate. Après la quatrième, ils s'y agglomèrent en lames fines ayant l'aspect du plomb. L'opération suivante donne cependant des résidus contenant du cobalt : 0,5 p. 100 environ.

On peut arriver rapidement au même point en ajoutant un peu d'acide azotique dans la liqueur d'attaque. Dans ces conditions, il n'y a plus de cobalt dès la troisième opération. Le résultat est donc aussi plus net.

Culot II. — Le comprimé a été fait avec parties égales des deux métaux. Le culot obtenu est peu malléable; cependant il s'écrase

légèrement, avant de se briser, au mortier d'Abich. Il a pour composition :

	Culot II
	—
Cobalt.	51,92 p. 100
Plomb.	47,37 —
	99,29

Attaque par l'acide chlorhydrique. — Le culot fragmenté au mortier d'Abich a été soumis longtemps à l'action de l'acide chlorhydrique à 10 p. 100. Pendant le refroidissement, on voit le chlorure de plomb cristalliser en grande quantité. Le résidu, traité de nouveau, ne laisse que du cobalt.

Attaque par l'acide sulfurique. — L'attaque par l'acide sulfurique à 30 p. 100 a donné un résidu qui a été soumis à un second traitement à l'acétate d'ammoniaque. Après la cinquième attaque, la matière contenait moins de 1 p. 100 de cobalt.

Culot III. — Le comprimé est formé de : cobalt, 80 parties ; plomb, 20 parties. Le culot est gris, lamelleux, dur. Sa composition est :

	Culot III
	—
Cobalt.	82,23 p. 100
Plomb.	17,25 —
	99,48

Attaque par l'acide chlorhydrique. — Le culot fragmenté a été soumis à l'action de l'acide chlorhydrique à 10 p. 100. Du cobalt et surtout du plomb entrent en solution. Le résidu remis à l'attaque donne un corps ne contenant que du cobalt.

Attaque par l'acide sulfurique. — L'acide sulfurique à 30 p. 100, employé alternativement avec l'acétate d'ammoniaque, donne un résidu constitué par des fragments noirs s'agglomérant au mortier d'agate. Après plusieurs attaques à l'acide concentré, suivies de

lavages à l'acétate d'ammoniaque, cette matière ne contient plus que des traces de cobalt. On a obtenu ce résultat plus rapidement par addition de quelques gouttes d'acide azotique à la liqueur.

CULOT IV. — Le comprimé a pour composition : cobalt, 90 parties; plomb, 10 parties. Le culot présente une surface brillante, il est dur et se brise difficilement au mortier d'Abich. Son analyse a donné :

	CULOT IV
	—
Cobalt.	95,12 p. 100
Plomb.	4,25 —
	99,37

ATTAQUE PAR L'ACIDE CHLORHYDRIQUE. — On obtient rapidement par l'action de l'acide chlorhydrique à 10 p. 100 sur les menus fragments de ce culot, un résidu de cobalt.

ATTAQUE PAR L'ACIDE SULFURIQUE. — Le culot fragmenté a été soumis à l'action de l'acide sulfurique à 30 p. 100. Les deux métaux sont attaqués, mais comme la proportion de cobalt est très forte, ce corps finit par rester seul.

ANALYSE. — La matière a été mise en solution dans l'acide azotique, puis additionnée d'acide sulfurique. On a chauffé jusqu'à apparition de fumées blanches d'acide sulfurique. Après addition d'alcool, le sulfate de plomb obtenu a été pesé. La liqueur filtrée, concentrée, donne le sufate de cobalt, qui a servi au dosage de ce dernier.

CONCLUSIONS. — 1° Les alliages de cobalt et de plomb s'obtiennent difficilement à l'état fondu et homogène.

2° Il n'a été possible d'isoler par la méthode chimique aucune combinaison de ces deux métaux, mais leur dissolution mutuelle paraît possible.

3° Tous les culots sont magnétiques.

Élaboration et destruction de la matière grasse dans les végétaux;

Par M. J. DUBAQUIÉ.

(Travail du laboratoire de M. GAYON.)

On sait [1] que les végétaux inférieurs contiennent des quantités de matière grasse, qui vont croissant pendant la période de végétation active et d'accroissement, puis sont consommées rapidement dès que la plante vieillit.

Nous avons été amené à considérer la matière grasse des végétaux non point comme un produit de dégénérescence, une excrétion, mais bien comme une matière de réserve proprement dite, dont l'abondance est liée non à la richesse alimentaire du milieu, mais à l'âge de la plante, à la phase actuelle de sa végétation.

Il est intéressant de voir les transformations qui s'opèrent dans cette matière grasse aux différents âges de la plante et d'en suivre, pour ainsi dire, et dans la mesure du possible, le processus d'élaboration et de destruction.

Déjà à la seule *apparence*, la graisse extraite d'une moisissure jeune (avant le maximum de poids et le commencement de sporulation) est blonde, fluide, odorante, tandis que celle extraite de la moisissure sporulée et vieillie sur un liquide épuisé est plus colorée, plus grenue, moins fluide et présente des cristallisations d'acides gras libres.

Avec toutes les graisses extraites de moisissures, l'éther dissout des matières chromogènes et autres, ordinairement azotées [2]. Quand on distille la dissolution éthérée, ces matières s'insolubilisent partiellement. Cet insoluble est d'autant plus considérable que la moisissure est plus âgée. Il peut atteindre alors jusqu'à 8 p. 100 du poids d'extrait par l'éther [3] et renfermer jusqu'à 7 p. 100 d'azote (ce qui

[1] V. *Rôle physiologique de la matière grasse dans les végétaux* (*Procès-verbaux*, séance du 13 juin 1907).

[2] La présence de matière azotée est caractéristique des corps gras végétaux, d'après Chevreul.

[3] On voit combien il importe de ne pas confondre extrait par l'éther et matière grasse. Comme poids de matière grasse nous avons adopté celui de la graisse soluble.

correspond à des teneurs très élevées d'impuretés, si l'on se rapporte aux poids moléculaires des matières azotées extraites par l'éther, cholestérine et cytostéarine, etc.).

Au point de vue chimique apparaissent des différences très importantes qui caractérisent très nettement le procédé de formation et de destruction de la graisse.

Les petites quantités de graisses recueillies (1) n'ont permis d'utiliser avec précision que deux des indices d'ailleurs les plus significatifs, usités dans l'analyse des huiles.

Indice de saponification qui renseigne sur le poids moléculaire moyen des acides gras.

Indice d'iode qui indique la proportion d'acides saturés et non saturés.

Avant de citer les résultats il faut insister sur la nécessité de garantir l'échantillon à examiner de l'oxydation au cours de la dessiccation préalable.

L'oxydation est d'autant plus sensible qu'on opère sur de petites quantités formant une couche mince et étalée au fond du vase, par suite très exposée à l'action de l'air.

Des échantillons de 1 gr. 5 d'une huile ont augmenté de poids au bout de 48 heures de 3 p. 100; de 72 heures de 7 p. 100; de 96 heures de 6 p. 100, et l'indice de saponification passe de *198* à *219* et *258*...

L'indice d'iode semble diminuer de quantités très faibles et qui n'influent pas sensiblement.

Aussi importe-t-il d'arrêter la dessiccation au moment où la diminution de poids par heure ne dépasse plus quelques milligrammes.

De très nombreuses déterminations permettent de conclure que dès le début apparaît un mélange d'acide gras à poids moléculaire peu élevé. Ce poids moléculaire augmente et tend vers une moyenne bien caractérisée qui correspond à la période de richesse maximum en matière grasse, période que nous savons être celle de la plus grande activité végétative et constructrice de la plante.

(1) De 200 à 750 milligrammes.

Puis, la période venue de consommation des réserves, le poids moléculaire moyen diminue très rapidement.

L'indice d'iode très élevé au début décroît très rapidement, passe par un maximum, puis augmente à mesure que s'avance la consommation des réserves.

Voici les chiffres moyens relatifs à l'*Aspergillus niger* sur liquide Raulin normal ($t^0 = 30^\circ$).

TEMPS DE CULTURE	RENDEMENT (1)	INDICES	
		IODE	SAPONIFIÉ
1 jour 1/2 : 36 heures.	0,22	110 110	240 258
2 jours : 48 heures. .	0,50	85 92	220 224
3 jours : 72 heures. .	0,52	87 85	193 197
4 jours : 96 heures. .	0,35	92 94	199 198
5 jours	»	»	200
6 jours	»	102 106	207
9 jours.	0,14	120	240 258
12 jours	»	»	260 280

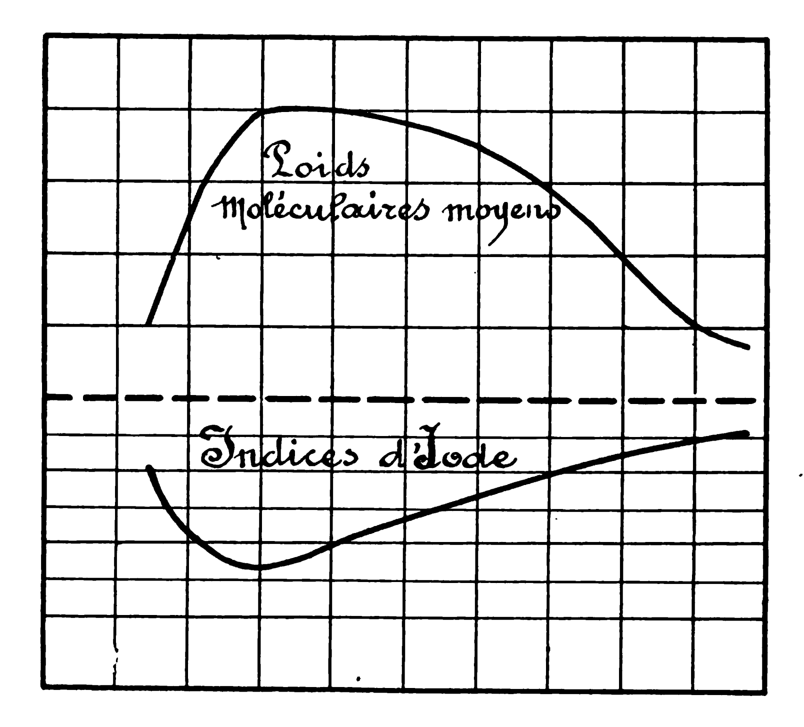
(1) Le rendement est défini par le quotient $\frac{\text{P de moisissure sèche}}{\text{P' d'aliment consommé}}$.

Il est commode de considérer, au lieu des indices de saponification, les poids moléculaires moyens des acides gras qu'il est facile d'en déduire et on peut tracer les deux courbes suivantes en prenant pour abscisses le temps en jours et pour ordonnées, dans la courbe inférieure l'indice d'iode et dans la courbe supérieure les poids moléculaires moyens des acides gras.

Des chiffres cités plus haut et de la courbe il ressort que les acides gras qui apparaissent d'abord sont des acides de poids moléculaire moindre. A mesure que la plante arrive à sa période de végétation la plus active, augmente la proportion d'acides gras de poids moléculaire le plus élevé.

Bien qu'on ne puisse dire si ces acides plus lourds se forment aux dépens des moins compliqués ou sont eux-mêmes des produits directs de l'activité protoplasmique, il est intéressant de constater que ce sont les formes les plus simples qui apparaissent d'abord en plus forte proportion.

Les indices d'iode, élevés pour les graisses de moisissures très jeunes, décroissant ensuite, on peut supposer que les acides saturés



en plus forte proportion au début, ou bien sont consommés, ou bien entrent dans la constitution des acides gras de molécule plus massive trouvés ultérieurement.

La destruction de la matière grasse consommée comme réserve de la plante âgée présente un processus inverse. Les matières grasses sont oxydées (1), les molécules scindées en des molécules acides moins

(1) On retrouve des oxydations analogues dans tous les actes digestifs des plantes. Pour les matières grasses ce processus est particulièrement remarquable. Si l'on donne à une moisissure déjà développée de l'huile ou un beurre pour aliment, on

considérables. L'indice de saponification augmente très rapidement, ainsi que celui d'iode. Il y a donc lieu d'admettre la dislocation des molécules lourdes en molécules moins lourdes ou la formation d'acides oxhydriles ou polyacides ou bien que les acides les plus élevés sont consommés d'abord, laissant en plus forte proportion les acides moins lourds.

Il serait utile de pouvoir suivre par l'analyse, les variations de constitution de la matière grasse au cours de l'évolution de la plante. Mais il faudrait opérer sur des quantités de graisse assez considérables ; et d'autre part on est encore loin d'avoir les éléments d'une analyse méthodique et suffisamment complète des corps gras.

Séance du 5 décembre 1907.

PRÉSIDENCE DE M. BOULOUCH

M. le Secrétaire général annonce à la Société que M. Sigalas, professeur à la Faculté mixte de médecine et de pharmacie, a bien voulu se charger de faire à notre séance publique annuelle une conférence sur la « Photographie des Couleurs ».

Le vote sur la candidature de M. Maurice, préparateur de chimie à la Faculté des sciences, présenté par MM. Hugot et Vigouroux, est mis à l'ordre du jour de la prochaine séance.

M[me] Baudeuf dépose sur le bureau de la Société un mémoire ayant pour titre :

Action de la lumière sur les faux équilibres électriques.

verra très rapidement la graisse devenir solide, son indice de saponification augmenter.

Par exemple, du beurre de coco placé sous un *Aspergillus niger*, d'abord fluide à la température de l'étuve, y devient rapidement solide; on trouve un indice de saponification plus élevé, une grande quantité d'acide libre. La matière grasse recueillie présente même des analogies avec celle qu'on obtient par l'action d'AzO^3H sur le beurre de coco. Elle dégage l'odeur spéciale d'aldéhyde œnanthylique.

L'oxydation porte d'abord sur la glycérine qui est pour la moisissure un élément de choix.

Dans le liquide sous-jacent, j'ai vainement essayé de caractériser les petites quantités de glycérine ayant échappé à la combustion que M. Laborde avait trouvées dans une expérience analogue avec l'*Eurotiopsis Gayoni* (Thèse Paris, 1896, p. 61).

Mme Baudeuf demandant l'impression de ce mémoire, MM. Duhem et Marchis sont nommés commissaires chargés de l'examiner.

M. le Président adresse ses félicitations et celles de la Société à M. Duhem, qui vient de se voir décerner par l'Institut le prix Petit d'Ormoy, et à M. Hadamard qui a obtenu une partie du prix Vaillant

---

A propos de la fraude des farines;

Par M. CARLES.

M. Carles indique que, contrairement à l'opinion publique, toute addition faite aux matières alimentaires n'est pas une fraude; que la fraude est caractérisée par la volonté de tromper l'acheteur sur les qualités substantielles des aliments, ou sur le degré d'altération de ces aliments. Or, il y a des additions utiles et si bien que la loi les tolère pour le vin comme pour le pain, par exemple.

Quand la fraude existe, le degré de culpabilité du fraudeur est lié au degré de tromperie et plus encore au degré réel de nocivité des matières qu'il a employées. Ces deux appréciations exigent de la part des experts une compétence spéciale pour éclairer les tribunaux.

Séance du 19 décembre 1907.

PRÉSIDENCE DE M. BOULOUCH

Conformément aux conclusions du rapport de MM. Duhem et Marchis, et après avis favorable de la Commission des finances et d'impression, la Société décide l'impression, dans ses Mémoires, du travail de Mme Baudeuf ayant pour titre : « Action de la lumière sur les faux équilibres électriques. »

M. Maurice, préparateur de chimie à la Faculté des sciences, présenté par MM. Hugot et Vigouroux, est élu membre titulaire.

Reboisement en montagnes sans pépinières d'altitude;

Par M. Paul DESCOMBES,
Président de l'Association centrale pour l'aménagement des montagnes,

et M. H. DEVAUX,
Professeur de physiologie végétale à la Faculté des sciences de Bordeaux.

L'Association centrale pour l'aménagement des montagnes avait organisé, en août 1906, un Congrès dont le programme comprenait des excursions sur ses terrains d'expériences des Pyrénées. Elle a visité en particulier les pépinières du Pic-Poc, situées sur le territoire affermé par l'Association dans la haute vallée d'Aure, entre les ruisseaux de Saux et de la Gela. Ces pépinières, sises à une altitude de 1,800 mètres, sont destinées, dans l'esprit des organisateurs, à fournir des plants pour le reboisement des pentes qu'il convient de protéger contre le ruissellement afin de prévenir, aux lieux mêmes d'origine, la formation des avalanches.

L'un de nous a insisté, en effet, depuis longtemps déjà, sur l'importance qu'il y a à planter des arbres sur les pentes où l'herbe ne suffit pas pour maintenir la terre, et très spécialement sur les points favorables à la formation des avalanches (1).

Ces pépinières avaient été intentionnellement placées à une altitude analogue à celle des terrains à planter pour avoir concordance climatologique des régions au point de vue de l'arrachage des plants et de leur mise en terre (2). L'une de ces pépinières du Pic-Poc avait été établie en 1904, la deuxième le fut en 1905; pour les deux, le terrain avait été préparé et une barrière établie tout autour dans le but de préserver les jeunes plants contre les déprédations des animaux.

(1) Paul Descombes, *Étude sur l'aménagement des montagnes dans la chaîne des Pyrénées* (*Revue philomathique de Bordeaux et du Sud-Ouest*, mai, juin, juillet 1904). — *La défense des montagnes* (*Revue des Deux-Mondes*, 15 juin 1907). — *Le problème du reboisement* (*L'Économiste français*, 16 novembre 1907).

(2) D'après les renseignements obligeamment fournis par M. Henry, professeur à l'Ecole forestière de Nancy, c'est ainsi qu'on opère dans les reboisements des Alpes: « on établit *toujours* des pépinières volantes à proximité des points à reboiser. »

Dans la première, on a semé des mélèzes; dans la deuxième, une assez grande variété de pins et de sapins.

La levée se fit d'une manière normale pour ces divers plants; mais la croissance fut lente à cause sans doute de l'altitude et de la brièveté de la saison favorable. D'autre part, la distance de ces pépinières aux habitations les plus voisines rendait difficiles les soins à donner : binage, arrosage, etc. A l'époque de la visite du Congrès ces plants, provenant de semis de deux et trois ans, étaient encore tous de dimension insuffisante pour la transplantation.

En présence des difficultés révélées ainsi par cet essai, nous nous sommes demandé s'il ne serait pas possible d'éviter toutes les complications correspondantes à la création et à l'entretien de pépinières d'altitude, en cherchant une méthode permettant la transplantation directe dans la montagne de plants cultivés en plaine.

La difficulté essentielle réside dans ce fait qu'il n'y a pas concordance entre les saisons propices à l'arrachage en plaine et à la plantation en montagne. Cette discordance a été le point de départ de la méthode adoptée par le service forestier. En plaine, on compromettrait beaucoup les plants en les arrachant au delà de la fin de mars, tandis que, sur la montagne, le sol est recouvert par la neige jusque dans le courant de mai ou de juin. Il semble donc impossible de transplanter sans danger dans la haute montagne des plants provenant de la plaine. Cependant, une observation très simple nous a donné la solution du problème.

On voit souvent dans la montagne, la neige persister longtemps sur certains emplacements, à côté d'autres où elle a disparu beaucoup plus tôt. Si l'on examine la végétation comparée dans ces deux genres d'emplacements, on constate que les plantes sont en plein développement dans les endroits à dégel hâtif, tandis qu'à côté les mêmes espèces sont encore en plein hivernage. Ce qui se fait spontanément, devait pouvoir être réalisé artificiellement.

Dans le courant de l'hiver 1906-07 (vers mars), des plants de *Pin cembro,* d'*Abies Douglasii* et d'*Abies excelsa,* âgés de quatre ou cinq ans et hauts d'environ 40 centimètres, ont été envoyés d'Orléans par les pépinières Barbier. Ces arbres, emballés à la manière ordinaire, furent transportés au village du Plan (1,350 mètres), le plus voisin du Pic-Poc et, par les soins de M. Péclose, garde et conducteur des travaux, les bottes furent emmagasinées sur des chantiers qui les isolaient du

sol et recouvertes de planches supportant une épaisse couche de neige. La température se maintenant sous cet abri à 0° au plus, la végétation de ces jeunes arbres fut absolument empêchée jusqu'au mois de mai, époque à laquelle le dégel dans la montagne voisine permit de songer à la plantation définitive. La couche de neige avait été entretenue jusqu'à cette époque. Les plants retirés de dessous cette neige se montrèrent en parfait état. Ils ne présentaient, en particulier, aucune trace de moisissures, grâce à leur isolement du sol et à l'aération qui les préservaient à la fois de l'humidité venant de la terre et des gouttes d'eau de neige fondue. Ces plants, au nombre d'une trentaine, furent portés sur le Pic-Poc, et plantés sur le bord du chemin muletier qui conduit de la pépinière au casque de Bourgade : altitude, 1,900 à 2,000 mètres.

Au commencement d'août, l'un de nous vint les examiner, avec le garde. Tous ces arbres étaient en pleine végétation, ayant produit de jeunes frondaisons. Quelques-uns avaient bien quelques branches séchées (ce qui tient probablement à ce qu'ils étaient un peu âgés pour la transplantation), mais aucun n'était mort, et ceux à branches mortifiées poussèrent de vigoureux rejetons, végétant comme les autres qui étaient absolument indemnes et très vigoureux. Quelques jours après, M. Palustran, maire de l'une des communes propriétaires du Pic-Poc, vint examiner aussi ces plantations et fut très frappé de leur réussite.

Il serait évidemment prématuré de dire que le problème qui nous était posé est déjà résolu par ces premiers résultats ; il faut attendre à l'année prochaine pour voir si ces plants se maintiendront. Il faut aussi multiplier des essais semblables sur d'autres points. Néanmoins, nous avons cru intéressant de signaler la concordance des résultats obtenus, avec nos prévisions théoriques. Et ceci d'autant mieux que la publicité donnée à ces résultats pourra, nous l'espérons, provoquer d'autres essais du même genre, ce qui serait de nature à faciliter la solution du problème si difficile et si urgent du reboisement des montagnes.

Nota. — Les essais actuels représentent en somme un nouvel exemple des avantages du « retardage » de la végétation des plantes par le froid. Le retardage est très employé en horticulture pour le lilas, le muguet, les lis, etc., avec l'emploi du froid artificiel. Mais il

ne paraît pas avoir été appliqué au reboisement des montagnes, en se servant du froid naturel.

Recherches et Observations sur les conditions de formation et de développement de la truffe mélanospore ou truffe du Périgord;

Par M. G. BOYER.

Le mystère qui enveloppe la production de la truffe mélanospore et de beaucoup d'autres champignons n'a pas encore été pénétré. Plusieurs observateurs s'y sont appliqués sans pouvoir, jusqu'à ce jour, y parvenir.

Désireux à mon tour d'apporter quelques clartés dans une étude aussi difficile que passionnante, j'ai pu, grâce à de persévérantes recherches poursuivies depuis plusieurs années, observer des faits qui me paraissent être d'un certain intérêt pour ce qui a trait au développement et à la culture du précieux tubercule.

Je dois dire tout d'abord que j'ai tenté à diverses reprises de faire germer les spores de la truffe et que moins heureux, sans doute, en cela que MM. Matruchot et Boulanger, malgré la similitude des méthodes employées, les résultats ne m'ont pas encore paru suffisamment décisifs pour qu'il vaille la peine d'en entretenir la Société.

Plus fructueuses ont été les observations et les expériences que j'ai pu faire sur le développement du tubercule, grâce au bienveillant concours de M. le docteur Pradel, dans ses truffières de Sorges (Dordogne).

1° D'abord, en ce qui concerne l'époque de formation des tubercules, de nombreuses fouilles opérées dans les truffières m'ont permis de faire les constatations suivantes:

Il n'est apparu en 1906 aucun tubercule avant le mois de juillet et à partir, au plus tard, du commencement d'octobre. En 1907 les premiers tubercules formés l'ont été fin juillet et en août après des pluies. Septembre, quand il est chaud, peut être aussi un mois de production, mais il ne semble pas, d'après mes recherches, qu'octobre donne naissance à de jeunes tubercules; ces derniers se reconnaissent à leur

peu de volume, à la minceur et à la teinte peu foncée du péridium surtout dans l'interstice des verrues, à la blancheur de la trame intérieure. A mesure que les tubercules avancent en âge, ils grossissent généralement si les conditions extérieures (pluies fréquentes surtout) les favorisent; le péridium devient plus épais et plus noir, les veines sporifères deviennent grisâtres et finalement noires.

Je n'ai pu observer aucun tubercule jeune en octobre.

D'autre part il n'est possible de trouver de jeunes truffes, décelées au regard par les fentes du sol dites de la marque, que quelques jours après des pluies d'une certaine importance.

La température ayant été cette année relativement fraîche jusque vers le milieu de juillet, les faits observés montrent, me semble-t-il, avec évidence que la truffe exige pour sa formation, outre de l'humidité, beaucoup de chaleur.

La production de tubercules après des pluies d'été, généralement des pluies d'orage, explique pourquoi les anciens (Plutarque, Juvénal, Athénée...) attribuaient à la foudre et aux orages la genèse de la truffe.

2° Développement du tubercule. — Il doit être au début assez rapide, si l'on s'en rapporte à la difficulté qu'il y a à se procurer de jeunes truffes. Malgré un grand nombre de fouilles, je n'ai pu m'en procurer que quelques échantillons bien en rapport avec le mycélium, échantillons d'ailleurs du plus grand intérêt que je me propose de décrire dans un travail ultérieur.

La truffe acquiert-elle tout son développement en quelques jours ou en quelques semaines, ou bien progresse-t-elle constamment pendant l'été et l'automne?

Les expériences que j'ai faites m'ont permis de résoudre cet important problème.

Des truffes reconnues au mois de septembre à la marque, ont été mesurées à plusieurs reprises, en prenant la précaution de ne découvrir chaque fois que la moitié la plus superficielle du tubercule sans le toucher autrement ni le déplacer.

Dans ces conditions j'ai pu observer les accroissements de dimensions suivants sur deux de ces tubercules. Un troisième mesuré une première fois n'a pas pu être retrouvé. Tous les trois avaient dans les premiers jours de septembre la grosseur d'une grosse noisette.

Voici les dimensions ultérieures des deux premiers qui finalement ont été recueillis le 12 décembre, puis mis dans l'alcool.

Ces tubercules que je présente à la Société seront tenus à la disposition des personnes qui désireraient les voir.

DIMENSIONS

TRUFFES	25 septembre 1907	15 octobre	10 novembre	12 décembre	POIDS EN DÉCEMBRE
No 1	2cm/3cm	3cm5/4cm2	4cm/5cm	4cm6/5cm	50 grammes
No 2	5cm/5cm	5cm6/6cm5	6cm/7cm	6cm6/7cm5	150 —

On voit que l'accroissement, non seulement en diamètre, mais aussi en poids, est très sensible, puisque le n° 2, qui au 15 décembre pèse 150 grammes devait, d'après ses dimensions primitives, ne peser guère plus de 50 grammes le 25 septembre, si l'on s'en rapporte au poids définitif du n° 1.

Les accroissements se produisent surtout après des pluies chaudes; et ils se manifestent par des fentes superficielles du sol, dites fentes de la marque qui se rencontrent quelques jours après les pluies. Ces fentes en étoiles sont dues à l'écartement de la terre argileuse des truffières sous l'influence du grossissement des tubercules.

3o Des truffes enlevées de la terre truffière, puis remises en place au même endroit ou dans un lieu plus ou moins éloigné de leur situation primitive ont pu, d'après mes observations, se maintenir sans altérations, dans certains cas, mais avec une perte en poids très appréciable; dans d'autres cas, des truffes ainsi déplacées se sont détériorées et ont pourri. La transplantation semble donc défavorable dans tous les cas même lorsqu'elle est très rapide et qu'on recouvre aussitôt le tubercule de terre humide et qu'on arrose.

4o L'explication de ces faits doit probablement être cherchée dans l'adhérence aux truffes non encore arrivées à maturité mais susceptibles de grossissement, du mycélium truffier que j'ai déjà décrit. (Note sur un mycélium très commun dans les truffières, *P.-V. de la Soc. Linnéenne de Bordeaux,* séance du 4 février 1903; — Note sur un

mycélium et des mycorhizes se rapportant très probablement à *Tuber melanosporum. Soc. des Sc. ph. et nat. de Bordeaux*, 31 mai 1906.)

J'ai pu voir ce mycélium très nettement adhérent aux tubercules par de fins filaments fixés au sommet des verrues; le plus souvent au fond d'une petite cavité qui creuse ces sommets et qui se prolonge sur l'organe par des sillons allant de la dépression centrale jusqu'à la périphérie de la verrue.

Les protubérances ainsi constituées offrent de bonne heure un péridium noir et probablement peu extensible. Au contraire les sillons qui séparent les verrues et ceux de la verrue elle-même sont, au début et pendant tout le grossissement du tubercule, d'un blanc rougeâtre; le péridium y est peu developpé et paraît être extensible : c'est vraisemblablement en ces points que se fait l'accroissement en surface des tubercules. La croissance est même parfois si rapide qu'on peut assez souvent après de fortes pluies, telles que celles d'octobre et novembre 1907, voir s'ouvrir dans certains interstices des verrues de véritables crevasses; ces dernières, larges de un à quelques millimètres, forment à la surface du tubercule des bandes plus ou moins sinueuses, longues parfois de plusieurs centimètres. Le fond de ces crevasses est au début blanc ou gris comme la trame même du tubercule; plus tard il se recouvre d'un péridium noir.

Les fins filaments mycéliens, adhérents, comme je viens de l'indiquer, aux tubercules ne sont que des dépendances des ramifications du mycélium si abondant dans les truffières. C'est ce même mycélium qui forme des mycorhizes avec les radicelles de l'arbre truffier. Il est d'ailleurs de très petites dimensions, quelques μ d'épaisseur pour les dernières ramifications, et en même temps très fragile, il est peut-être très rapidement résorbable et devient très difficile à apercevoir sous l'influence de toutes espèces de causes et en particulier de la dessiccation. Il disparaît même entièrement autour des tubercules au moment de l'arrêt de leur développement et avant leur maturation, cette dernière se manifestant, on le sait, par le noircissement des spores et par l'apparition du parfum.

Le détail complet des expériences et des observations qui me permettent d'affirmer ces faits fera l'objet d'une publication spéciale lorsque d'autres points encore en suspens auront été élucidés.

Séance du 9 janvier 1908.

PRÉSIDENCE DE M. BOULOUCH

Action de la lumière sur les faux équilibres électriques;

Par Mme BAUDEUF.

Communication verbale.

Séance du 23 janvier 1908.

PRÉSIDENCE DE M. BOULOUCH

Louche singulier en bouteilles de quelques vins blancs;

Par M. P. CARLES.

M. Carles parle de vins blancs légèrement édulcorés et soufrés qui, étant limpides en barrique, louchissaient vite et progressivement en bouteilles, tandis qu'ils se clarifiaient dès qu'on les mettait au contact de l'air, en enlevant simplement le bouchon. Ces vins n'étaient pas surcollés, ils étaient aseptiques. Comme ils renfermaient des traces sensibles de cuivre, M. Carles pense que le louche naissant à l'abri de l'air était le résultat d'une réduction lente d'hydrate d'oxyde de cuivre, à la faveur de l'acide sulfureux, des glucoses, aldéhydes et autres.

Séance du 20 février 1908.

PRÉSIDENCE DE M. BOULOUCH

Action de l'arsenic sur le nickel;

Par M. Em. VIGOUROUX.

Les arséniures de nickel naturels sont au nombre de deux principaux : la Rammelsbergite ou Chloanthite $NiAs^2$ et la Nickéline NiAs (1).

(1) Hoffmann, *An. Ph. Chim.*, Pogg. 25, 485, 1832. — Rose, *An. Ph. Chim.*, Pogg. 28, 435, 1833. — C. Rammelsberg, *Ber. Chem. Gesell.*, 7, 152, 1874.

Les arséniures artificiels préparés jusqu'à ce jour sont Ni^3As^2 et NiAs. — Wöhler (1) a trouvé le premier dans les fours à verre bleu des fabriques de smalt; par réduction de l'arséniate de nickel ou d'un mélange d'arsenic et d'oxde de nickel à l'aide du cyanure de potassium, Descamps (2) l'a préparé; Granger et Didier (3) l'ont obtenu en faisant passer un courant de trichlorure d'arsenic sur le métal. Enfin Durocher (4) opère la synthèse de la nickeline en traitant le chlorure de nickel par un mélange d'hydrogène et d'anhydride arsénieux.

En chauffant dans un tube à essais un point d'un mélange intime de nickel et d'arsenic, nous avons constaté qu'au voisinage de 250° apparaît une vive incandescence résultant de la combinaison de ces deux corps. Des expériences effectuées avec des mélanges correspondant à Ni^2As ou Ni^3As^2 font apparaître des masses frittées, brillantes, résultant d'une union presque complète, très peu de matière restant attirable à l'aimant.

Si l'on augmente la proportion d'arsenic en opérant sur des mélanges correspondant à des formules comprises entre NiAs et $NiAs^2$, on constate la production du même phénomène, particulièrement vif pour la proportion NiAs, et de plus, au moment de l'incandescence, de l'arsenic se dégage. La chaleur de la réaction paraît donc décomposer les arséniures à teneur élevée.

Cette considération nous a amené à rechercher non seulement la composition des arséniures qui peuvent se produire sous l'action mutuelle de ses deux composants, mais encore les effets résultant de températures de plus en plus élevées sur les composés formés.

Première série d'expériences. — 1. Un mélange intime de nickel et de poudre d'arsenic en excès est chauffé dans une nacelle placée à l'intérieur d'un tube en verre parcouru par un courant d'hydrogène, la température étant maintenue autour de 300°, mais sans jamais dépasser 400°. Une certaine quantité d'arsenic distille pendant l'opération. Après refroidissement, la masse, additionnée d'une nouvelle quantité d'arsenic, est remise en expérience jusqu'à ce qu'elle conserve un poids constant.

(1) Wöhler, Pogg. Ann. XXV, p. 302. *An. Ch. Ph.* (2), t. 51, p. 208, 1832.
(2) Descamps, *C.R.*, t. 86, p. 1022-1065, 1878.
(3) Granger et Didier, *B. Soc. Ch.* (3), t. 23, p. 506, 1900.
(4) Durocher, *C. R.*, t. 32, p. 823, 1851.

Pour 2 grammes de nickel on obtient 7gr2 d'arséniure dont la composition :

	gr.
Nickel.	2 »
Arsenic.	5,2
	7,2

correspond à

Nickel.	27,78	p. 100
Arsenic.	72,22	—
	100,00	

L'analyse donne des chiffres voisins :

Nickel.	28,00	p. 100
Arsenic.	71,66	—
	99,66	

2. Du nickel pulvérulent est soumis à l'action de la *vapeur d'arsenic* jusqu'à saturation à une température toujours inférieure à 400°. A cet effet, dans un tube horizontal en verre chauffé par une grille à gaz, on a placé deux nacelles : l'une contenant 1 gramme de nickel, l'autre chargée d'un excès d'arsenic. Un faible courant d'hydrogène entraîne les vapeurs de ce dernier. En réitérant l'action jusqu'à ce que la masse contenue dans la première nacelle conserve un poids constant, on tombe sur une poudre grise, cristalline, pesant 3 gr. 37. Sa composition est donc :

	gr
Nickel.	1 »
Arsenic.	2,37
	3,37

ce qui correspond à :

Nickel.	29,67	p. 100
Arsenic.	70,33	—
	100,00	

Résultat confirmé par l'analyse :

Nickel.	29,40
Arsenic.	70,46
	99,86

Ces expériences montrent qu'au-dessous de 400° le nickel, en se combinant soit à l'arsenic libre, soit à sa vapeur, forme le corps $NiAs^2$ dont la composition calculée est :

Nickel	28,13
Arsenic	71,87
	100,00

C'est une poudre grise, brillante, cristalline, se ternissant à l'air, non magnétique. Sa densité théorique : 6,37 est inférieure à la densité trouvée à zéro : 7,08. Chauffée progressivement dans un tube horizontal parcouru par de l'hydrogène, cette poudre subit, dès qu'on atteint le voisinage de 400°, une décomposition légère d'abord, plus accentuée ensuite, à mesure que la température s'élève. Cette décomposition se manifeste par l'apparition d'un anneau d'arsenic dans la partie moins chaude du tube.

L'oxygène ou les oxydants attaquent vivement cette substance ; ainsi, chauffée au rouge sombre dans ce gaz, elle y brûle avec production d'une flamme pâle, en dégageant des fumées blanches qui, dissoutes dans la potasse, donnent un précipité rouge brique avec l'azotate d'argent. Le chlorate ou l'azotate de potassium fondus engendrent de l'oxyde de nickel et de l'arséniate de potassium ; la première réaction a lieu avec incandescence.

Le chlore a sur elle une action vive ; au rouge sombre, du trichlorure d'arsenic distille, et du chlorure de nickel anhydre reste dans la nacelle.

L'acide azotique et l'eau régale l'amènent rapidement en solution. Les acides chlorhydrique et sulfurique, même concentrés et chauds, ne produisent que fort peu d'effet. L'attaque par les carbonates alcalins est lente.

Deuxième série. — 1. La vapeur d'arsenic passant sur le nickel chauffé au four Mermet vers 500°, dans les conditions antérieures, fournit, après un certain nombre d'opérations successives susceptibles d'amener la substance à conserver un poids sensiblement constant, un corps révélant à l'analyse :

Nickel	34,35	34,05
Arsenic	65,21	65,91
	99,56	99,96

2. DÉCOMPOSITION DE $NiAs^2$. — Un poids de 5 grammes de ce composé a été chauffé dans l'hydrogène à 400°, température de sa décomposition commençante, pendant deux heures. L'opération a été renouvelée jusqu'à ce que, à cette même température, toute apparition d'anneau cesse. Le poids du corps est alors 3 gr. 974.

COMPOSITION CALCULÉE DE 5gr DE $NiAs^2$

Nickel	1,407
Arsenic	3,593
	5,000

COMPOSITION DE L'ARSÉNIURE TROUVÉ

Nickel	1,407
Arsenic	2,567
	3,974

soit :

Nickel	35,40
Arsenic	64,60
	100,00

Ces expériences donnent donc un arséniure de formule Ni^2As^3 qui exige :

Nickel	34,29	p. 100
Arsenic	65,71	—
	100,00	

Ce corps en poudre grise, cristalline, possède des propriétés chimiques comparables à celles du précédent. Il se décompose vers 600°. Densité théorique : 6,53. Densité prise à zéro : 7,35.

Troisième série. — 1. Un mélange de nickel et d'arsenic à 90 p. 100 de ce dernier et contenant 2 grammes de métal a été maintenu dans l'hydrogène vers 700°. Une suite d'opérations, précédées de porphyrisation de la masse et d'addition d'arsenic, ont conduit au poids constant 4,552 d'arséniure.

La composition :

	gr.
Nickel	2 »
Arsenic	2,552
	4,552

correspond à :

Nickel	43,94	p. 100
Arsenic.	56,06	—
	100,00	

2. Du nickel finement tamisé a été soumis, dans une atmosphère d'hydrogène, à l'action de la vapeur d'arsenic vers 700°. Dès la première expérience, la masse contenait déjà 51,69 p. 100 d'arsenic; porphyrisée et traitée un certain nombre de fois, elle a donné successivement à l'analyse :

	I	II	III	IV	
	—	—	—	—	
Nickel .	45,03	45,24	44,64	44,31	p. 100
Arsenic.	54,50	54,74	55,15	55,19	—
	99,53	99,98	99,79	99,50	

3. Décomposition de Ni^2As^3. — La calcination amène ce corps à la formule NiAs.

La température a été portée de 600° (décomposition commençante) jusqu'à 700° dans le but d'accélérer la transformation. Lorsqu'il n'y a plus trace de décomposition à partir de 600°, un poids de 4 gr. 108 de Ni^2As^3 renfermant 1 gr. 409 de nickel se trouve transformé en 3 gr. 338 d'arséniure de composition :

Nickel	1,409 gr.
Arsenic.	1,929
	3,338

soit :

Nickel	42,21	p. 100
Arsenic.	57,79	—
	100,00	

L'analyse a fourni :

Nickel	43,25	p. 100
Arsenic.	56,02	—
	99,27	

On forme donc autour de 700° le corps NiAs; sa composition calculée étant :

Nickel	43,90	p. 100
Arsenic	56,10	—
	100,00	

Ce corps se présente sous forme d'une poudre de couleur bronzée ou en masse frittée, affectant parfois la forme cristalline. Densité théorique : 6,87. Densité trouvée à zéro : 7,57. La chaleur le décompose à partir de 800°. Les agents chimiques agissent sur lui comme sur les précédents.

Quatrième série. — 1. Un mélange de nickel et d'arsenic à 80 p. 100 de ce dernier est chauffé au sein de l'hydrogène dans une nacelle placée à l'intérieur d'un tube en porcelaine porté au voisinage de 1400°; il se forme une masse *fondue* ayant pour teneur :

Nickel	55,31
Arsenic	45,02
	100,33

2. L'arséniure NiAs chauffé dans l'hydrogène vers 1300° perd de l'arsenic et fond. La composition du corps résiduel est :

Nickel	54,20	54,72	p. 100
Arsenic	45,67	45,20	—
	99,87	99,92	

Ces expériences montrent que, dans ces conditions, il se forme de l'arséniure Ni^3As^2, dont la composition calculée exige :

Nickel	54,00	p. 100
Arsenic	46,00	—
	100,00	

Ce corps est le premier qui affecte l'état fondu; c'est un lingot dur, brillant, se fragmentant facilement en lames sous l'action du choc. Non magnétique. Densité théorique : 7,10. Densité réelle à zéro : 7,86. Il est particulièrement fixe, mais subit cependant une décomposition légère vers 1450°. Ses propriétés chimiques sont comparables à celles des autres arséniures.

Cinquième série. — Des mélanges de nickel et d'arsenic contenant moins de 39 p. 100 de ce dernier, fondus dans une atmosphère d'hydrogène vers 1400°, engendrent des lingots brillants, cristallins, durs, attaquables facilement par l'acide azotique et abandonnant une matière cristalline sous l'influence des acides chlorhydrique ou sulfurique. Un premier culot se compose de grandes lames à reflets bronzés, brillantes, fragiles, facilement clivables. Son analyse décèle :

Nickel	62,20	p. 100
Arsenic	38,08	—
	100,28	

L'acide sulfurique dilué à 5 p. 100, en l'attaquant très sensiblement au début, met en solution du nickel avec un peu d'arsenic et sépare, avec une poudre noirâtre qui disparaît ultérieurement, un résidu assez abondant. Finalement, ce dernier, après pulvérisation, abandonne de petits grains brillants, brun clair, dans lesquels l'analyse décèle :

Nickel	59,70	59,77	p. 100
Arsenic	39,38	39,32	—
	99,08	99,09	

Un second lingot légèrement bronzé, dur et cassant, renfermant :

Nickel	75,00	p. 100
Arsenic	24,63	—
	99,63	

s'attaque plus facilement que le précédent par l'acide sulfurique à 5 p. 100. La matière cristalline brun clair qui s'isole, après avoir été dépouillée par décantation d'une certaine quantité de poudre noirâtre qui la souille, se compose de :

Nickel	60,81	61,02	p. 100
Arsenic	38,83	38,10	—
	99,64	99,12	

Un troisième culot contient :

Nickel	89,40	p. 100
Arsenic	11,05	—
	100,45	

Il est légèrement malléable et présente une surface brillante, moirée. L'acide sulfurique à 5 p. 100 en attaque vivement les fragments et abandonne une substance composée de deux parties : l'une claire, non magnétique, présentant l'apparence des précédentes ; l'autre noire, et qui peut être éliminée par l'aimant.

La partie attirable contient 77,16 p. 100 de nickel ; celle qui lui est indifférente, correspond aux résidus antérieurs. Son analyse a donné en effet :

Nickel.	60,92	60,97	p. 100
Arsenic	39,02	39,07	—
	99,94	100,04	

Les culots de teneur en arsenic inférieure à 39 p. 100 abandonnent donc, sous l'action de l'acide sulfurique étendu, un corps dont la composition s'écarte peu de celle exigée par la formule $Ni^{3}As$, soit :

Nickel.	61,00
Arsenic	39,00
	100,00

L'arséniure est formé de petits cristaux brillants se ternissant à l'air, non magnétiques et manifestant des propriétés chimiques comparables à celles des arséniures déjà décrits. Densité théorique : 7,31. Densité trouvée à zéro : 8,12.

Analyse. — A la méthode générale, nous préférons la suivante : attaquer le corps au moyen de l'acide azotique en présence d'un peu de chlorate de potassium. La solution limpide, traitée par l'ammoniaque en excès, puis additionnée de mixture magnésienne, précipite de l'arséniate ammoniaco-magnésien.

La liqueur filtrée, étendue par une solution d'acétate d'ammonium, est traitée par le sulfure d'ammonium après addition d'acide acétique jusqu'à réaction acide.

Le nickel à l'état de sulfure est lavé, repris par l'eau régale, puis dosé par la méthode ordinaire.

Conclusions. — 1. Les différents arséniures formés dans ces expériences sont d'autant plus instables qu'ils contiennent plus d'arsenic.

$NiAs^2$ n'est fixe que jusqu'à environ 400°, Ni^2As^3 jusqu'à 600°, NiAs jusqu'à 800°. Au-dessus de 800°, ne persiste que Ni^3As^2, dont la décomposition commence vers 1400° et finalement, Ni^2As se maintient constant jusqu'au voisinage du ramollissement de la porcelaine. C'est ainsi que $NiAs^2$ chauffé progressivement a pu fournir Ni^2As^3, puis NiAs, Ni^3As^2, etc.

Inversement, ces arséniures se transforment les uns dans les autres; les plus pauvres, chauffés en présence de l'arsenic à des températures décroissantes, en peuvent former d'autres dont la teneur va en augmentant jusqu'à $NiAs^2$, fait qu'il nous a été très facile de vérifier. Ainsi NiAs, maintenu vers 500° au four Mermet, en présence de vapeurs d'arsenic, perd sa couleur rougeâtre et augmente de poids. La présence de l'arsenic n'ayant plus entraîné d'augmentation sensible de poids, le corps a été soumis à l'analyse, qui a révélé la formation de Ni^2As^3 par les chiffres :

	I	II	
Nickel.	34,35	34,05	p. 100
Arsenic	65,21	65,91	—
	99,56	99,96	

L'expérience montre que la température la plus favorable à la formation complète de ces arséniures ne doit être que de quelques degrés au-dessous de leur température de décomposition.

Ce premier travail a pour but de faciliter l'étude de la marche générale de l'arséniuration ; il y a à reconnaître si tous les corps signalés ci-dessus correspondent à des composés définis.

Ajoutons que des essais analogues, effectués avec le fer, ont entraîné des formules comparables. Ainsi, par l'arsenic en excès, à basse température, on forme $FeAs^2$; à température élevée, on engendre Fe^3As^2 et, en présence de fer en excès et à haute température, on obtient Fe^2As.

Action de la chaleur sur le mélange d'arsenic et de cobalt;

Par M. F. DUCELLIEZ.

Les travaux relatifs aux arséniures de cobalt n'en comprennent pas l'étude méthodique; ils se rapportent généralement aux produits

naturels, le cobalt se rencontrant dans la nature presque toujours combiné à l'arsenic, au soufre.

La smaltine $CoAs^2$ a été reproduite synthétiquement en réduisant par l'hydrogène un mélange de chlorure de cobalt et d'arsenic (Durocher) (1).

Les sulfoarséniures se décomposent sous l'action de la chaleur, ils retiennent cependant 5 à 6 p. 100 de soufre et tendent vers le composé CoAs (Berthier).

Ayant préparé du cobalt et de l'arsenic, à l'état de pureté, au laboratoire de M. Vigouroux, j'ai entrepris l'étude de l'influence de la chaleur sur leur mélange, étude qui a été complétée par celles de l'action de la vapeur d'arsenic et du trichlorure d'arsenic sur le cobalt, puis par la décomposition en présence de l'hydrogène de l'arséniate et de l'arsénite de ce métal. Les arséniures isolés dans le cours de ce travail sont :

$$Co^2As,\ Co^3As^2,\ CoAs,\ Co^2As^3,\ CoAs^2.$$

Le colbat et l'arsenic pulvérulents se combinent avec incandescence dans ces proportions; il suffit de chauffer un point de leur mélange placé dans un tube à essais vers 250° pour voir le phénomène se propager dans toute la masse. Il se forme un anneau d'arsenic dans le tube; de l'anhydride arsénieux se dépose également lorsque l'opération n'est pas effectuée dans l'hydrogène avec du colbat bien réduit.

Arséniure Co^2As

Composition calculée :

Arsenic	38,86	p. 100
Cobalt.	61,14	—
	100,00	

Préparation. — On obtient ce composé en traitant des culots cobalt-arsenic par l'acide chlorhydrique ou l'acide sulfurique étendus.

La teneur en arsenic de ces corps ne doit pas dépasser 38,86 p. 100.

Propriétés physiques. — Isolé par les acides, ce corps présente l'aspect d'une poudre brillante, cristalline; fondu, il est formé de grandes lames se clivant facilement. Il n'est pas attirable à l'aimant. Sa densité théorique : 7,205 est plus faible que la densité trouvée à zéro : 8,28.

(1) Durocher, *C. R.*, t. 32, p. 823, 1851.

Propriétés chimiques. — Le chlore attaque vivement ce corps vers 400°, il se forme des vapeurs de chlorure d'arsenic et du chlorure de cobalt anhydre.

L'oxygène réagit au rouge sombre et amène l'incandescence; ce fait se reproduit avec l'attaque au chlorate de potassium fondu.

Le soufre en vapeur donne au rouge des sulfures fondus.

L'acide azotique, l'eau régale le mettent facilement en solution.

L'acide chlorhydrique, même concentré et chaud, a fort peu d'action; l'acide sulfurique agit encore moins.

Les alcalis et les carbonates alcalins en fusion l'attaquent lentement.

L'azotate de sodium fondu fournit de l'oxyde de cobalt et de l'arséniate de sodium.

Expériences. — En chauffant au four Schloesing des mélanges d'arsenic et de colbat riches en ce métal, on obtient facilement des lingots homogènes. Les opérations sont effectuées dans des nacelles en magnésie, au sein de l'hydrogène.

Essai 1. — Un premier lingot est obtenu en fondant un mélange contenant environ 10 p. 100 d'arsenic; il est gris clair, brillant, attirable à l'aimant; à sa surface on remarque un feutrage de petits cristaux. La quantité d'arsenic distillé pendant la chauffe est presque nulle. Son analyse décèle :

	Culot 1	
Arsenic	10,81	p. 100
Cobalt	89,65	—
	100,46	

a) Le culot fragmenté est mis en digestion avec l'acide chlorhydrique à 5 p. 100; les deux composants passent en solution. Le résidu, dépouillé à l'aide de lévigations d'une matière noirâtre qui l'accompagne, est peu abondant, de couleur foncée avec des points brillants; il fournit à l'analyse :

	1re Analyse	2e Analyse	
Arsenic	39,20	38,43	p. 100
Cobalt	61,27	61,36	—
	100,47	99,79	

Ce qui correspond à la formule Co^2As.

b) Une attaque réalisée avec de l'acide sulfurique à 5 p. 100 donne le composé Co^2As en plus grande quantité et de couleur plus claire que précédemment. L'analyse fournit :

	1re Analyse	2e Analyse	
	—	—	
Arsenic	37,08	38,08	p. 100
Cobalt.	62,29	61,19	—
	99,37	99,27	

Soit Co^2As.

Essai 2. — Un culot est obtenu avec un mélange à 25 p. 100 d'arsenic; sa surface est brillante, il est dur et cassant, se réduit en poussière au mortier d'Abich, est magnétique; son dosage indique :

	Culot II	
	—	
Arsenic	24,15	p. 100
Cobalt	75,79	—
	99,94	

a) L'action de l'acide chlorhydrique à 5 p. 100, assez vive au début, entraîne en solution beaucoup de cobalt, mais peu d'arsenic; le produit isolé, assez abondant, gris foncé, a un aspect cristallin; il contient :

	1re Attaque	
	—	
Arsenic	41,19	p. 100
Cobalt	59,02	—
	100,21	

Après porphyrisation on reprend l'opération qui conduit à :

	2e Attaque		
	1re Analyse	2e Analyse	
	—	—	
Arsenic	39,08	38,14	p. 100
Cobalt.	60,71	61,02	—
	99,79	99,16	

L'action de l'acide ne modifie plus la composition du corps ; celui-ci correspond de nouveau à Co^2As.

b) L'attaque par l'acide sulfurique à 5 p. 100 donne des résultats identiques aux précédents ; les analyses fournissent après la seconde opération :

	1re Analyse	2e Analyse	
Arsenic	38,78	38,13	p. 100
Cobalt.	61,76	61,54	—
	100,54	99,67	

Soit Co^2As.

Essai 3. — Ce dernier est fait en fondant les corps mélangés au préalable dans la proportion de la formule Co^2As ; le culot particulièrement cristallin n'est pas attirable à l'aimant. La limite du magnétisme pour ces alliages correspond donc à une teneur en arsenic comprise entre 25 et 38 p. 100 ; l'analyse de ce culot brut donnant :

	Culot III		
	1re Analyse	2e Analyse	
Arsenic	37,16	37,68	p. 100
Cobalt.	62,79	62,97	—
	99,95	100,65	

a) L'attaque par l'acide chlorhydrique à 5 p. 100 est légère ; du cobalt et de l'arsenic rentrent en solution ; l'action limite est susceptible de conduire le corps à la composition :

	1re Analyse	2e Analyse	
Arsenic	38,12	38,96	p. 100
Cobalt.	61,24	61,47	—
	99,36	100,43	

Soit Co^2As.

b) L'acide sulfurique à 5 p. 100 mène rapidement à l'obtention d'un produit brillant, cristallin, de même teneur que le précédent.

	1re Analyse	2e Analyse	
Arsenic	38,82	38,96	p. 100
Cobalt.	61,07	61,47	—
	99,89	100,43	

Dans ces attaques il se forme en général un produit noirâtre, qu'il faut éliminer avec grand soin du composé Co^2As. On y arrive soit par lévigations, soit en continuant longtemps l'action de l'acide. Ce produit, sur la nature duquel je ne suis pas fixé, est en tout cas riche en arsenic. Le pour cent des analyses augmente en arsenic, du fait de sa présence, de deux environ. Il arrive donc qu'une première attaque isole un mélange contenant 41,19 p. 100 d'arsenic, une seconde attaque ou une séparation par lavages donne ensuite le composé Co^2As. La formule peut donc d'abord être dépassée et n'être obtenue qu'ultérieurement.

Arséniure Co^3As^2

Composition calculée :

Arsenic	45,87	p. 100
Cobalt	54,13	—
	100,00	

Préparations. — Ce corps se produit au-dessus de 800° :

1. En chauffant des mélanges ou des composés de cobalt et d'arsenic ($CoAs$, Co^2As^3, $CoAs^2$) contenant plus de 45,87 p. 100 d'arsenic;

2. Par l'action de la vapeur d'arsenic sur le cobalt pulvérulent ou sur Co^2As;

3. Sous l'influence du trichlorure d'arsenic sur le cobalt en poudre ou sur Co^2As;

4. Par réduction, au moyen de l'hydrogène, de l'arséniate ou de l'arsénite de cobalt.

Propriétés physiques. — Ce corps s'obtient en lingots brillants, à section cristalline, très fragiles, se réduisant en poussière sous l'action du choc. Il n'est pas magnétique; sa densité théorique : 6,99, est inférieure à la densité trouvée prise à zéro : 7,82.

Propriétés chimiques. — Fond sous l'influence de la chaleur vers 1000° avant de se décomposer (1400°). Possède des réactions comparables à celles étudiées avec l'arséniure Co^2As.

Expériences. *Essai 4.* — Un mélange de cobalt et d'arsenic, fait à 80 p. 100 d'arsenic, est chauffé, à l'aide du four Mermet, au rouge vif. Le résultat est une masse pulvérulente contenant de petits grains

fondus. L'aimant n'a pas d'action sur ces corps. Je me suis surtout attaché à l'analyse des grains facilement séparables à la pince. Trois d'entre eux, soumis à l'analyse, décèlent :

	I	II	III	
	—	—	—	
Arsenic . .	43,65	43,26	44,51	p. 100
Cobalt	55,98	55,92	54,94	—
	99,63	99,18	99,45	

Ils ont donc sensiblement même composition; celle-ci correspond à Co^3As^2.

Essai 5. — Un mélange de cobalt et d'arsenic contenant un grand excès d'arsenic, les arséniures de composition CoAs, Co^2As^3, $CoAs^2$, sont maintenus séparément à une température voisine de 1300°. La matière est placée à l'intérieur d'une nacelle en magnésie isolée pendant l'opération dans l'hydrogène. On obtient une distillation plus ou moins abondante d'arsenic et, dans la nacelle, des culots bien fondus fournissant respectivement à l'analyse :

	I (Mélange)	II (CoAs)	III (Co^2As^3)	IV ($CoAs^2$)	
	—	—	—	—	
Arsenic . .	45,50	46,54	46,25	46,29	p. 100
Cobalt . .	54,46	53,17	53,58	53,22	—
	99,96	99,71	99,83	99,51	

On est donc toujours conduit à la formule : Co^3As^2.

Les culots précédents sont ensuite soumis à la température maxima du four Schloesing (1450°) soit tels que, soit pulvérisés, ce qui a été reconnu sans influence sur le résultat. On obtient un léger anneau d'arsenic, mais étant donnée la masse du corps, cette faible décomposition n'est guère sensible à l'analyse.

Essai 6. — *a)* Une grande nacelle remplie d'arsenic, surmontée d'une plus petite contenant 2 grammes de cobalt, est chauffée au four Schlœsing dans une atmosphère d'hydrogène. Après l'expérience, on trouve un arséniure fondu pesant 3 gr. 6.

La composition :

Arsenic	1,6
Cobalt	2 »
	3,6

correspond à :

Arsenic	44,45
Cobalt	55,55
	100,00

Soit Co^3As^2.

L'analyse donne :

	1re Analyse	2e Analyse
Arsenic	44,75	45,22
Cobalt	55,23	54,12
	99,98	99,34

Soit Co^3As^2.

b) L'arséniure Co^2As substitué au cobalt dans l'expérience précédente fournit des résultats comparables.

Essai 7. — a) Du cobalt pulvérulent, maintenu au-dessus de 800° dans un courant d'anhydride carbonique, est brusquement soumis à l'action du trichlorure d'arsenic. La réaction est fort vive, le réfrigérant destiné à recueillir le chlorure d'arsenic se recouvre d'arsenic et de chlorure de cobalt. On trouve après l'opération un culot fondu contenant 40,12 p. 100 d'arsenic. Une deuxième opération semblable faite sur la matière obtenue précédemment, porphyrisée, donne un culot fondu, contenant :

	1re Analyse	2e Analyse
Arsenic	46,83	46,50
Cobalt	53,78	54,21
	100,61	100,71

Soit Co^3As^2.

De nouvelles opérations ne modifient pas cette composition, la masse du corps diminue rapidement, la dernière partie analysée fournit en effet :

Arsenic	45,14
Cobalt	54,53
	99,67

b) L'arséniure Co^2As soumis aux vapeurs de trichlorure d'arsenic, dans une série d'expériences semblables faites vers 1000°, se transforme en Co^3As^2.

Essai 8. — *a)* De l'arséniate de cobalt obtenu par précipitation est réduit par l'hydrogène. La réduction se fait avec incandescence. La masse obtenue frittée donne à l'analyse :

	1re Analyse	2e Analyse
Arsenic.	44,15	45,20
Cobalt	55,73	54,38
	99,88	99,58

Soit Co^3As^2.

b) L'arsénite de cobalt obtenu par double décomposition amène au même résultat, la réduction est également très vive. Le produit élaboré contient :

	1re Analyse	2e Analyse
Arsenic.	45,28	44,82
Cobalt	54,35	55,15
	99,63	99,97

Soit Co^3As^2.

Le fort dégagement de chaleur qui accompagne ces opérations faites au-dessus de 800°, provoque la volatilisation d'une partie de l'arsenic et, par suite, empêche la formation de l'arséniure CoAs qui devait normalement être le résultat de ces réductions.

ARSÉNIURE CoAs

Composition calculée :

Arsenic	55,97	p. 100
Cobalt	44,03	—
	100,00	

PRÉPARATIONS. — Ce corps se forme de 600 à 800° :

1. En maintenant dans une atmosphère d'hydrogène les composés Co^2As^3, $CoAs^2$ ou un mélange pulvérulent de cobalt et d'arsenic contenant plus de 55,97 p. 100 de ce dernier;

2. En faisant agir sur du cobalt pulvérulent ou sur Co^3As^2 de la vapeur d'arsenic entraînée par un léger courant d'hydrogène;

3. Par l'action du trichlorure d'arsenic sur le cobalt en poudre ou sur Co^3As^2.

Propriétés physiques. — Le corps a l'aspect d'une poudre grise brillante, parfois frittée et nettement cristalline, non magnétique. Densité théorique : 6,72; densité trouvée à zéro : 7,62.

Propriétés chimiques. — S'oxyde légèrement à l'air, se décompose à partir de 800° sans fondre. La vapeur d'arsenic, le trichlorure d'arsenic le transforment en Co^2As^3 de 400 à 600°.

Les réactions indiquées pour Co^2As lui sont applicables.

Expériences. *Essai 9.* — Un mélange intime de cobalt et d'arsenic fait à 80 p. 100 d'arsenic, les composés Co^2As^3 et $CoAs^2$ en poudre, sont placés dans une nacelle et portés au rouge (750°) dans le tube en porcelaine du four Mermet, en présence d'une atmosphère d'hydrogène jusqu'à poids constant. On a ainsi des masses frittées, non magnétiques, contenant respectivement :

	I (Pour le mélange)	II (Pour Co^2As^3)	III (Pour $CoAs^2$)	
Arsenic. . .	56,22	55,28	55,72	p. 100
Cobalt . . .	44,50	44,35	44,38	—
	100,72	99,63	100,10	

Soit CoAs.

Essai 10. — *a)* On place dans un tube en porcelaine une première nacelle contenant 10 grammes de cobalt en poudre, puis une seconde dans laquelle on met de l'arsenic; le tout est porté au rouge (750°) à l'aide du four Mermet; un léger courant d'hydrogène préserve le corps de l'oxydation et entraîne les vapeurs d'arsenic. Après six heures, on trouve une poudre grise brillante, non magnétique, pesant 22 gr. 3.

Sa composition :

	gr
Arsenic	12,3
Cobalt.	10,0
	22,3

correspond à :

Arsenic	55,16	p. 100
Cobalt.	44,84	—
	100,00	

Soit CoAs.

Le corps ainsi obtenu est soumis de nouveau dans les mêmes conditions à la vapeur d'arsenic ; il ne change pas de poids ; analysé il donne :

	1re Analyse	2e Analyse	
	—	—	
Arsenic	54,23	55,35	p. 100
Cobalt.	45,53	44,28	—
	99,76	99,63	

Une expérience semblable effectuée dans un tube de verre sur la grille à gaz montre que le cobalt se combine avec les vapeurs d'arsenic sans incandescence.

b) Dans les mêmes conditions, Co^3As^2 se transforme en CoAs.

Essai 11. — *a)* Du cobalt finement tamisé soumis à l'action du trichlorure d'arsenic vers 800°, au four Mermet, donne une masse non magnétique entourée de chlorure de cobalt. Ce produit lavé et porphyrisé est soumis à une opération semblable ; il se dépose de l'arsenic dans le tube ; le produit obtenu observé au microscope est fritté et cristallin, il décèle à l'analyse :

	1re Analyse	2e Analyse
	—	—
Arsenic.	55,33	56,45
Cobalt	44,24	43,76
	99,57	100,21

Soit CoAs.

b) Le trichlorure d'arsenic est susceptible d'amener Co^3As^2 à la même composition.

Essai 12. — Le composé CoAs, placé dans un tube entouré de magnésie et protégé de l'oxydation par l'hydrogène donne un léger anneau d'arsenic lorsque la pince thermoélectrique plongée dans la magnésie indique 800°. La décomposition est peu sensible à cette température.

Arséniure Co^2As^3

Composition calculée :

Arsenic	65,60	p. 100
Cobalt.	34,40	—
	100,00	

PRÉPARATIONS. — Ce corps s'obtient de 400 à 600° :

1. Par action directe du cobalt et de l'arsenic ou par décomposition de $CoAs^2$;

2. Sous l'influence des vapeurs d'arsenic sur le cobalt pulvérulent ou sur CoAs;

3. Par action du chlorure d'arsenic sur le cobalt ou sur CoAs.

PROPRIÉTÉS PHYSIQUES. — Ce composé se présente sous la forme d'une poudre grise, brillante, non magnétique. Densité théorique : 6,47; densité trouvée à zéro : 7,35.

PROPRIÉTÉS CHIMIQUES. — La chaleur le transforme en CoAs, sa décomposition commence à 600°. Il représente la limite d'arséniuration directe du cobalt par le trichlorure d'arsenic.

Le chlorure d'arsenic, la vapeur d'arsenic agissant sur lui au-dessous de 400° produisent $CoAs^2$. Les réactifs ont sur lui les mêmes effets que sur les précédents arséniures.

EXPÉRIENCES. *Essai 13.* — Cette opération effectuée vers 600° ne diffère de l'essai 9 que par la température. Les corps obtenus donnent à l'analyse :

	I (Pour le mélange)	II (Pour $CoAs^2$)	
Arsenic	65,04	66,32	p. 100
Cobalt.	34,05	33,62	—
	99,09	99,94	

Soit Co^2As^3.

Essai 14. — Il est semblable à l'essai n° 10, mais l'action est obtenue de 400 à 600°.

a) Le poids du cobalt employé est 2 grammes; la matière pèse 5,87 après l'opération.

Sa composition :

	gr
Arsenic	3,87
Cobalt	2 »
	5,87

correspond à

Arsenic	65,93	p. 100
Cobalt	34,07	—
	100,00	

Soit Co^2As^3.

b) Le composé CoAs, ainsi transformé, par la vapeur d'arsenic, analysé après l'opération, donne :

Arsenic	65,36	p. 100
Cobalt	34,48	—
	99,84	

Soit Co^2As^3.

Essai 15. — La température de décomposition est prise comme dans l'essai 12. Maintenu au-dessus de 600°, le corps fournit CoAs.

Essai 16. — *a)* On fait passer du trichlorure d'arsenic sur de la poudre de cobalt bien réduite. La réaction s'observe nettement vers 450°, il se forme du chlorure de cobalt ; la masse se boursoufle. Le corps obtenu, lavé, est encore partiellement magnétique. Une nouvelle opération de 500 à 600° fait disparaître cette propriété. Pendant une troisième expérience semblable, le chlorure de cobalt ne se forme plus.

La matière présente au microscope l'aspect d'une masse frittée cristalline. L'analyse donne :

	1re Analyse	2e Analyse	
	—	—	
Arsenic	65,02	65,74	p. 100
Cobalt	34,83	34,18	—
	99,85	99,92	

Soit Co^2As^3.

b) Il a été facile de vérifier que dans ces conditions CoAs se transformait en Co^2As^3.

Arséniure $CoAs^2$

Composition calculée :

Arsenic	71,77	p. 100
Cobalt	28,23	—
	100,00	

PRÉPARATIONS. — Ce composé se forme au-dessous de 400° :

1. Par l'action directe du cobalt et de l'arsenic ;

2. Par l'action de la vapeur d'arsenic sur le cobalt ou sur le composé Co^2As^3 ;

3. Sous l'influence du chlorure d'arsenic sur Co^2As^3.

PROPRIÉTÉS PHYSIQUES. — Le corps a l'aspect d'une poudre grise, brillante, non magnétique. Densité théorique : 6,22; densité trouvée à zéro : 6,97.

PROPRIÉTÉS CHIMIQUES. — Il représente la limite d'arséniuration du cobalt à la pression ordinaire par l'arsenic, la vapeur d'arsenic; s'oxyde légèrement à l'air, se transforme en Co^2As^3 sous l'influence de la chaleur (400°).

Essai 17. — Un mélange intime, fait à 95 p. 100 d'arsenic, est maintenu longtemps au-dessous du rouge sombre (350°), dans une atmosphère d'hydrogène. On reconnaît que la combinaison a lieu à ce que la matière produite n'est pas magnétique. Le corps pulvérulent ainsi obtenu, porphyrisé avec de l'arsenic, est traité de la même façon jusqu'à ce que les opérations successives laissent un résidu de poids constant. Les trois dernières expériences donnent un résidu de 3 gr. 46 pour 1 gramme de cobalt mis en œuvre.

La composition de l'arséniure est donc :

	gr
Arsenic	2,46
Cobalt.	1 »
	3,46

ce qui correspond à :

Arsenic	71,10	p. 100
Cobalt	28,90	—
	100,00	

L'analyse du produit donne :

	1re Analyse	2e Analyse	
	—	—	
Arsenic	70,64	71,04	p. 100
Cobalt.	29,32	28,38	
	99,96	99,42	

La limite d'arséniuration obtenue dans ces conditions correspond donc à $CoAs^2$.

Essai 18. — 10 grammes de cobalt, le composé Co^2As^3, finement tamisés, sont soumis séparément à l'action de la vapeur d'arsenic à une température inférieure au rouge sombre (350°) obtenue au four Mermet.

Dans le cas du mélange, la combinaison se produit pendant la première opération, le magnétisme disparaissant. Le corps obtenu prophyrisé est remis pendant plusieurs jours en expérience, dans le but de l'amener à un poids constant. Pour les deux premières réactions l'augmentation du poids est considérable, celui-ci double après la première; la seconde donne 35 gr. 05. La composition de l'arséniure est alors :

Arsenic	25,05
Cobalt.	10,00
	35,05

ce qui correspond à :

Arsenic	71,47	p. 100
Cobalt.	28,53	—
	100,00	

Si l'on continue les opérations, le poids reste sensiblement constant. L'analyse des arséniures donne finalement :

	I (Pour le mélange)	II (Pour Co^2As^3)	
	—	—	
Arsenic	71,25	71,52	p. 100
Cobalt.	27,86	28,46	—
	99,11	99,98	

Soit $CoAs^2$.

Essai 19. — La température de décomposition a été prise comme dans l'essai n° 12, le corps commence à se décomposer à 400°. Le poids de $CoAs^2$ employé est de 2 gr. 35. Maintenu à cette température jusqu'à ce qu'il n'abandonne plus d'arsenic, il fournit 1 gr. 90 d'arséniure.

Composition de 2 gr. 35 de $CoAs^2$:

	gr
Arsenic	1,687
Cobalt.	0,663
	2,350

Composition de l'arséniure formé :

Arsenic	1,237
Cobalt.	0,663
	1,900

ce qui correspond à :

Arsenic	65,10	p. 100
Cobalt.	34,90	—
	100,00	

L'analyse décèle :

Arsenic.	65,29	p. 100
Cobalt	34,02	—
	99,31	

On passe donc ainsi à 400° de $CoAs^2$ à Co^2As^3.

Essai 20. — Il fait suite à celui du n° 16. Le composé Co^2As^3 est maintenu au-dessous de 400° dans la vapeur de trichlorure d'arsenic; il se forme de nouveau du chlorure de cobalt pendant les deux premières opérations. Le corps analysé donne :

	Après la 3ᵉ opération	Après la 4ᵉ opération	
	—	—	
Arsenic	71,12	71,39	p. 100
Cobalt.	28,74	28,35	—
	99,86	99,74	

Soit $CoAs^2$.

Ce corps n'est pas obtenu directement par l'action du trichlorure d'arsenic sur le cobalt, au-dessous de 400°.

Analyse. — La méthode générale n'est pas employée. Après dissolution dans l'acide azotique on ajoute l'ammoniaque jusqu'à redissolution de l'hydrate de cobalt, puis un excès, ensuite de la mixture magnésienne. L'arséniate ammoniaco-magnésien donne la teneur en arsenic. La liqueur filtrée, précipitée à l'hydrogène sulfuré, produit du sulfure de cobalt qui est repris par l'eau régale faible en acide azotique. On

concentre cette dissolution additionnée d'acide sulfurique; le sulfate de cobalt obtenu est pesé.

Ainsi conduite, l'analyse donne de bons résultats et ne présente aucune difficulté.

Conclusions. — 1. L'union directe du cobalt et de l'arsenic produit quatre arséniures :

a) Co^3As^2 décomposable seulement à 1400°.

b) CoAs stable de 800° à 600°.

c) Co^2As^3 stable de 600° à 400°.

d) $CoAs^2$ stable au-dessous de 400°.

Le premier seul s'obtient fondu en lingots.

2. La vapeur d'arsenic dirigée sur le cobalt donne les composés précédents, dans les mêmes limites de température.

3. Le trichlorure d'arsenic agissant sur le cobalt forme les mêmes corps, aux températures précédemment indiquées. Mais $CoAs^2$ ne s'obtient pas directement. Un dépôt d'arsenic à la suite de la nacelle se manifeste généralement dans ces expériences.

4. La réduction par l'hydrogène de l'arséniate ou de l'arsénite de cobalt au-dessus de 800°, produit Co^3As^2.

5. Par attaque à l'acide chlorhydrique ou sulfurique dilués des culots arsenic-cobalt à moins de 39 p. 100 d'arsenic, on obtient un résidu cristallin, de composition Co^2As.

6. Quelques propriétés physiques et chimiques de ces arséniures ont été étudiées.

Une action prolongée est nécessaire pour obtenir chaque composé dans la limite de température exigée par sa formation. Dans une expérience (action de la vapeur d'arsenic sur le cobalt à 400° par exemple) susceptible d'engendrer $CoAs^2$, il peut se former d'abord le composé CoAs; ce n'est qu'en continuant l'opération jusqu'à poids constant, que l'on obtiendra l'arséniure $CoAs^2$. La température la plus favorable à la préparation de ces composés est aussi légèrement inférieure que possible à celle de leur décomposition.

Séance du 12 mars 1908.

PRÉSIDENCE DE M. BOULOUCH

Le vote sur la candidature de M. Sigalas, professeur à la Faculté mixte de médecine et de pharmacie de Bordeaux, présenté par

MM. Padé et Vèzes, est mis à l'ordre du jour de la prochaine séance.

Action de l'acide sulfosalicylique sur le borax oxydiborodisulfone-salicylate de soude;

Par M. L. BARTHE.

On sait que certains sels et, en particulier, le borate de soude, favorisent la dissolution de l'acide salicylique : il se forme dans ces conditions des sels solubles. Les auteurs qui ont étudié cette dernière réaction chimique, ne sont pas arrivés à s'entendre sur la constitution du composé obtenu. Jahns (1), par combinaison d'une molécule de borax sur 4 molécules d'acide salicylique, a fait connaître le composé : $B\left\langle\begin{matrix}OH\\OC^6H^4COOH\\OC^6H^4COONa\end{matrix}\right.$. M. Adam (2), par mélange équimoléculaire de salicylate de soude et d'acide borique avec 2 p. d'eau, a préparé un borosalicylate auquel il assigne les formules $\left(C^6H^4\left\langle\begin{matrix}O\text{-}BO\\CO^2Na\end{matrix}\right.\right)^n$ ou $C^6H^4\left\langle\begin{matrix}O\text{-}BO\text{-}ONa\\ \vert\\ CoO\end{matrix}\right.$, cette dernière se rapprochant des émétiques.

Sans reprendre les travaux effectués par les auteurs précités sur ce même sujet, nous avons pensé qu'il serait intéressant d'étudier l'action de l'acide sulfosalicylique sur le borax, la constitution du composé obtenu étant de nature à apporter quelque éclaircissement sur ces combinaisons.

Si l'on fait dissoudre 1 molécule de borax dans de l'eau bouillante, et si l'on ajoute à cette dissolution 4 molécules d'acide sulfosalicylique dissous dans de l'alcool, on obtient par refroidissement et évaporation sous cloche au-dessus de l'acide sulfurique, de magnifiques cristaux blancs, brillants, assez solubles dans l'eau froide, très solubles dans l'eau chaude, à laquelle ils communiquent une acidité très manifeste. Les mêmes cristaux se produisent encore si, au lieu de

(1) *In* Beilstein, 1896, t. II, p. 1496.

(2) *In* Prunier, *Les Médicaments chimiques*, 1899, t. II, p. 511.

4 molécules d'acide sulfosalicylique, on emploie 2 molécules du même acide. L'équation suivante rend compte de leur formation :

$$(1)\quad B^4O^7Na^2 + 2C^6H^3\begin{cases}OH\\SO^3H\\COOH\end{cases} + 2H^2O = O\begin{cases}B\begin{cases}OH\\OC^6H^3\begin{cases}SO^3H\\COONa\end{cases}\end{cases}\\B\begin{cases}OC^6H^3\begin{cases}SO^3H\\COONa\end{cases}\\OH\end{cases}\end{cases} + 2B(OH)^3.$$

$$PM = 450$$

Avec 4 molécules d'acide sulfosalicylique, et par analogie avec l'équation de Jahns à propos de la préparation du borodisalicylate acide de soude, on pourrait représenter la formation de nos cristaux par la formule :

$$(2)\quad B^4O^7Na^2 + 4C^6H^3\begin{cases}OH\\SO^3H\\COOH\end{cases} + H^2O = 2B\begin{cases}OH\\OC^6H^3\begin{cases}SO^3H\\COONa\end{cases}\\OC^6H^3\begin{cases}SO^3H\\COONa\end{cases}\end{cases} + 2B(OH)^3.$$

$$PM = 506$$

Mais cette seconde formule, qui fournit un composé de poids moléculaire = 506 (sans compter l'eau de cristallisation) ne cadre pas avec les dosages acidimétriques effectués, ni avec les résultats analytiques formés par le dosage du soufre et du bore.

Dans la réalisation de la formule (1) on observe également la formation d'acide borique, facile à déceler dans les eaux-mères des cristaux obtenus.

Ces cristaux renferment $3H^2O$ de cristallisation. En effet, 2gr067 ont perdu, chauffés à l'étuve à 100-110°, 0gr228 d'eau, par suite la molécule $= 450$ renferme $\frac{0{,}228 \times 450}{2{,}067} = 49{,}63$ (théoriquement 54). Ils n'abandonnent rien à l'éther sulfurique avec lequel on vient à les agiter, ce qui montre bien que l'acide sulfosalicylique est combiné. De même que l'acide sulfosalicylique, ces cristaux constituent un réactif très sensible de l'albumine, qu'ils précipitent surtout à chaud.

Les solutions aqueuses et alcooliques fournissent une couleur vio-

lette avec le perchlorure de fer, couleur qui disparaît par addition d'acide chlorhydrique. Elles ne sont pas décomposées par l'addition d'acide chlorhydrique ou d'acide nitrique. Elles fournissent la réaction connue du curcuma avec l'acide borique.

Ces cristaux ont une réaction franchement acide : cette acidité mesurée à l'aide d'une solution alcaline titrée et de la phénolphtaléine comme indicateur, correspond à une double acidité de la molécule (PM = 450) anhydre, au moment précis de cette première saturation. Vient-on à ajouter de la glycérine dans ce mélange, la couleur rouge de la phtaléine disparaît ; on constate qu'on a à nouveau créé une double acidité, et que, pour effectuer cette seconde saturation, il faut verser la même quantité d'alcali que dans la première opération. Ces cristaux renferment donc deux acidités libres, et deux autres acidités révélées par la glycérine et dues à l'acide borique. Il n'y a donc pas dans cette molécule de groupes (BO)' qui, en présence de la glycérine, ne récupèrent pas de fraction acide.

L'acide borique est copulé à l'acide sulfosalicylique ; il est facile par la saponification d'opérer la disjonction des deux acides. Si on fait passer dans la solution alcoolique des cristaux un courant d'acide chlorhydrique pur, on obtient, avec un dégagement de chaleur très appréciable, un précipité de chlorure de sodium et d'acide borique. D'autre part, si, après filtration, on reprend le résidu de l'évaporation de la solution alcoolique par de l'éther sulfurique anhydre, ce dernier retient en dissolution de l'acide sulfosalicylique.

L'équation suivante rend compte des faits observés :

$$(3)\quad O\left\langle\begin{array}{l} B\overset{\diagup OH}{-}OC^6H^3\left\langle\begin{array}{l}SO^3H\\ COONa\end{array}\right. \\ B\underset{\diagdown OH}{-}OC^6H^3\left\langle\begin{array}{l}SO^3H\\ COONa\end{array}\right.\end{array}\right. + 2HCl + 3H^2O = 2NaCl + 2B(OH)^3 + 2\left[C^6H^3\left\langle\begin{array}{l}OH\\ SO^3H\\ COOH\end{array}\right.\right]$$

Disons enfin que les fonctions phénoliques sont dissimulées et ne perturbent nullement la saturation des fonctions acides ; en effet, le réactif de Millon ne donne de couleur rouge qu'à l'ébullition prolongée, et le réactif au sulfate de mercure de Denigès ne fournit aucun précipité après une minute d'ébullition. L'analyse volumétrique démontre donc que les cristaux d'oxydiborosulfonate de soude ont quatre acidités libres, en y comprenant les deux acidités dues à l'acide

borique. La formule (2) ne saurait leur convenir puisqu'il n'y a qu'une acidité boriquée, de plus le poids moléculaire d'un composé de cette formule qui renfermerait deux acidités absorberait une quantité d'alcali supérieure à celle qui a été trouvée pour la saturation des deux acidités du composé de la formule (1). Enfin les résultats obtenus en pratiquant le dosage du soufre ne cadrent qu'avec le composé de formule (1).

Dans l'oxydiborodisulfone-salicylate de soude, en dehors des quatre acidités libres dont nous venons de parler, il se trouve encore deux acidités saturées par du sodium, métal d'ailleurs mis en évidence par la production de chlorure de sodium dans la saponification du produit par l'acide chlorhydrique en milieu alcoolique.

A propos des dosages acidimétriques on a pu remarquer que la présence du groupe sulfone dans le molécule acide salicylique ne permet pas de mesurer exactement avec les indicateurs phtaléine, hélianthine et résazurine la saturation de la fonction acide libre dans l'acide sulfosalicylique. Le virage, avec les trois indicateurs précédents, se produit un peu avant d'avoir ajouté la quantité théorique d'alcali.

Le bleu soluble dans ces dosages a à peu près même valeur que la phtaléine; il indique très approximativement les quatre acidités libres dans nos cristaux. La juxtaposition de l'acide borique et de l'acide sulfosalicylique ne modifie pas les conditions de saturation.

Le dosage du soufre dans les cristaux obtenus se fait très bien en projetant dans un mélange à parties égales et en fusion de carbonate et d'azotate de potasse, et par petites portions, la prise d'échantillon. On traite la masse fondue par de l'eau bouillante fortement acidulée par de l'acide chlorhydrique; et dans la liqueur portée à l'ébullition on ajoute la solution du chlorure de baryum.

Le précipité du sulfate de baryte est lavé sur filtre avec de l'acide chlorhydrique étendu, puis avec de l'alcool. Voici les résultats obtenus:

	I	II	Calculé pour $B^2C^{14}H^{10}O^{15}S^2Na^2, 3H^2O = 504$
	—	—	—
Substance . . .	0,415	0,401	
$BaSO^4$ trouvé. .	0,382	0,355	
S correspondant.	0,05245	0,04874	
Soufre p. 100. .	12,63	12,15	12,69

Les différentes considérations théoriques que nous venons de développer ne nous laissent aucun doute sur la constitution chimique des cristaux obtenus qui répondent bien à la formule (1).

Le sel sodico-potassique $O\left\langle\begin{array}{l} B\overset{OH}{\diagup}-OC^6H^3\left\langle\begin{array}{l}SO^3K\\ COONa\end{array}\right. \\ B\underset{OH}{\diagdown}-OC^6H^3\left\langle\begin{array}{l}COONa\\ SO^3K\end{array}\right.\end{array}\right.$ s'obtient en saturant à l'ébullition une solution aqueuse des cristaux précédents par une solution alcoolique de potasse, en présence de phtaléine. En faisant évaporer sous cloche la liqueur, on obtient au bout d'un temps assez long de magnifiques tables cristallines, brillantes. La solution du sel sodico-potassique, additionnée de glycérine, est encore capable d'absorber de l'alcali pour la saturation des acidités boriquées.

Sur la siliciuration du fer et du manganèse;

Par M. Em. VIGOUROUX.

Nous exposerons un certain nombre de résultats susceptibles de contribuer à la connaissance des limites supérieure et inférieure de siliciuration de ces deux métaux.

Limite supérieure. — La recherche de la limite supérieure de siliciuration de ces corps paraît aisée dans la plupart des cas : il suffit de mettre, en présence du métal à étudier, du silicium en excès tel qu'il s'en retrouve dans le culot fondu ; en traitant ce dernier par une solution étendue de potasse, le métalloïde en excès s'attaque, et, après lavage du résidu à l'aide de l'eau fluorhydrique s'il y a lieu, il s'isole le composé persiliciuré de formule simple généralement.

C'est ainsi que l'auteur a pu déterminer la limite supérieure de siliciuration du cuivre et du platine; par les expériences d'un certain nombre de chimistes, Moissan, Lebeau, de Chalmot par exemple, les limites de siliciuration de la plupart des métaux de la famille du fer nous sont connues.

Les dérivés persiliciurés que nous avons utilisés dans nos essais de désiliciuration, essais mentionnés dans une publication antérieure, ont été généralement obtenus de cette façon.

Le *persiliciure de fer* que nous avons pu retirer de ferrosiliciums purs renfermant un excès de silicium libre, a pu être également préparé en réduisant dans un tube en porcelaine parcouru par un courant d'hydrogène du sesquioxyde Fe^2O^3 par son poids de silicium. En éliminant ce dernier du culot obtenu par la solution alcaline, il s'isolait le corps $FeSi^2$, déterminé par un dosage et par sa propriété de résister à l'action de tous les liquides acides, y compris l'eau régale, et d'être complètement soluble dans l'acide fluorhydrique, même très étendu et froid, en donnant une liqueur parfaitement limpide. Le silicium en excès, réagissant dans les mêmes conditions sur le sulfure de fer, a également réduit ce dernier.

Le *persiliciure de manganèse,* signalé par M. de Chalmot, formé par M. Lebeau, a été préparé d'abord en tenant compte de cette considération que « pour obtenir les composés persiliciurés, qui sont aussi les plus dissociables, il ne suffisait pas de se trouver en présence de silicium libre, mais qu'il fallait encore que ce silicium eût en quelque sorte une certaine concentration dans le mélange, et nous voyons, pour le préparer, utiliser des mélanges en renfermant des proportions comprises entre 88,88 et 95 p. 100 ($MnSi^2$ en exige 50,81 p. 100).

Ainsi nous le retirions d'un premier culot très fortement chargé de ce métalloïde, c'est-à-dire en renfermant des proportions voisines de 90 p. 100.

Mais nous avons pu constater que, dans un culot de densité plus forte et renfermant des quantités moindres de silicium total, le manganèse et le silicium qui s'y trouvaient combinés répondaient également à la formule $MnSi^2$ et nous avons pu, de même, en extraire ce persiliciure.

Ces différents manganosiliciums étaient préparés dans un très grand état de pureté et fondus en mettant en réaction les mélanges de manganèse et de silicium contenus dans des nacelles en magnésie que l'on introduisait à l'intérieur de tubes en porcelaine parcourus par un courant d'hydrogène et chauffés jusqu'au voisinage de leur point de ramollissement, puis abandonnés au refroidissement lent. La potasse qui s'emparait de leur silicium libre lorsqu'elle était utilisée en solution étendue, se chargeait en plus de flocons d'oxyde de manganèse

dès qu'elle présentait une certaine concentration. Un lavage rapide à l'eau fluorhydrique s'imposait après ce traitement alcalin.

LIMITE INFÉRIEURE. — La limite inférieure se trouve, dans beaucoup de cas, moins aisée à saisir par les procédés chimiques, car s'il est facile de former des culots susceptibles de renfermer, avec le siliciure inférieur cherché, du métal à l'état de liberté, il n'est pas toujours possible de disposer d'un réactif convenable permettant de dissoudre le métal sans altérer ce composé inférieur. Nos expériences antérieures montrent toutefois la possibilité de faire cristalliser dans le siliciure de cuivre pur à très faible teneur des corps répondant aux formules Fe^3Si et Mn^3Si.

CAS DU FER. — Nous formons un mélange intime de : silicium, 13 à 14 parties et fer, 85 à 86 parties et le chauffons jusqu'à fusion dans une nacelle en porcelaine maintenue au sein d'une atmosphère d'hydrogène. Après attaque du culot par une solution aqueuse d'acide azotique à 2 p. 100 qui entraîne du fer, on tombe sur une substance cristalline, magnétique, répondant à la formule Fe^3Si. L'existence de ce corps avait déjà été signalée.

CAS DU MANGANÈSE. — Nos recherches ont porté sur des manganosiliciums pauvres, préparés en chauffant jusqu'à fusion dans des tubes en porcelaine parcourus par de l'hydrogène, des mélanges convenables de silicium et de manganèse purs, placés dans des nacelles en magnésie.

Un premier culot, contenant environ 10 p. 100 de silicium combiné, affecte l'éclat métallique très prononcé ; il est très cassant et présente un certain nombre de soufflures. Un premier traitement effectué à l'aide d'une solution alcoolique d'acide acétique cristallisable en renfermant 10 à 15 p. 100 produit une action légère à froid, assez vive à chaud, qui fait monter la teneur de la partie non attaquée à 13,96 p. 100 ; un épuisement complet par ce même liquide fait apparaître une poudre métallique, lamellaire, brillante, répondant à la formule Mn^3Si. Les eaux d'attaque, chargées en manganèse, ne renfermaient pas 0,25 p. 100 de silicium à l'état de silice.

Un second lingot, au titre de 13,20 p. 100, épuisé de la même façon, abandonne encore une substance ténue, brillante, cristalline, répon-

dant à la formule Mn^3Si. Dans le liquide d'attaque ne se rencontrent encore que de très faibles quantités de silice.

Enfin un troisième culot, très cassant, contenant autour de 14 p. 100 de silicium, présentant une dureté apparemment supérieure à celle du manganèse pur et se laissant facilement pulvériser, fournit également le corps de formule Mn^3Si après avoir subi les traitements indiqués ci-dessus.

L'acide chlorhydrique et l'acide azotique dissolvent complètement ce composé; de même, l'acide fluorhydrique même très dilué. L'acide acétique en solution étendue alcoolique ou même aqueuse ne produit aucune action.

Sous l'influence de la chaleur, l'oxygène, la vapeur de soufre et le chlore l'attaquent, ce dernier avec incandescence.

La soude et la potasse en fusion produisent une action énergique et complète; il y a formation de silicate et de manganate. Dans l'azotate et le chlorate de potassium, ce corps se détruit avec incandescence. La vapeur d'eau est décomposée, dès le rouge, avec dégagement d'hydrogène.

Bref, l'existence des deux siliciures Fe^3Si et Mn^3Si paraît non moins établie que celle du composé correspondant de chrome Cr^3Si, découvert par M. Zettel et nous croyons qu'il peut y avoir quelque intérêt à publier ces résultats.

En considérant que le silicium est tétravalent, comme le carbone, on peut rapprocher les formules précédentes de celles des carbures de fer Fe^3C appelé cémentite et de manganèse Mn^3C étudié par MM. Troost et Hautefeuille.

Sur une Némerte d'eau douce, « Stichostemma Eilhardi » Montgomery;

Par M. Charles PÉREZ.

A plusieurs reprises, dans des localités très diverses, on a constaté l'existence de Némertiens vivant dans les eaux douces; et la littérature est déjà assez abondante sur ce sujet. Malheureusement, les descriptions données par les auteurs sont généralement loin d'être assez détaillées et assez précises pour que l'on puisse admettre sans hésita-

tion la validité de toutes les espèces signalées sous des noms distincts; surtout si l'on songe que, pour des organismes d'eau douce, la dispersion géographique des espèces peut être très étendue. Aussi y a-t-il intérêt à noter, toutes les fois que cela sera possible, les stations diverses d'une espèce bien déterminée.

C'est à ce titre que je signale ici l'observation que je viens de faire de l'existence du *Stichostemma Eilhardi* Montgomery, dans un bassin du jardin annexé à mon laboratoire, à l'Institut de Zoologie de Bordeaux. Cette espèce, par une coïncidence assez curieuse, a été découverte pour la première fois en 1893 par le professeur Fr. Eilh. Schulze, dans un bassin de l'Institut Zoologique de Berlin. Et c'est là qu'elle fut étudiée par T. H. Montgomery (*Zeitschr. f. w. Zool.*, 59, 1895), dont la monographie détaillée a fait de cette espèce la mieux caractérisée des Némertes dulcaquicoles. La structure anatomique aussi bien que les détails histologiques ne me laissent aucun doute que c'est bien la même espèce que j'ai entre les mains.

Bien qu'ayant recherché en vain cette Némerte dans les eaux douces des environs de Berlin, Montgomery est persuadé qu'il s'agit d'une espèce indigène. Sur ce point je ne puis apporter pour le moment aucun document; le bassin où je fais mes observations ayant été peuplé à plusieurs reprises par des apports d'origines très diverses, n'excluant pas la possibilité d'exotisme, qui cependant me semble improbable.

Un fait à noter est la variabilité du nombre des yeux. La disposition la plus typique paraît consister en trois paires alignées de ces organes; mais les aberrations sont fréquentes, l'un des yeux pouvant par exemple disparaître ou se dédoubler. Il y a, semble-t-il, une sorte d'indétermination, de flottement, sous réserve cependant de la présence constante des quatre yeux ordinaires des *Tetrastemma*. Je signalerai aussi la présence, dans un individu, de trois poches à stylets accessoires.

Mais la particularité la plus intéressante de cette espèce est son hermaphrodisme protandrique. Or, tandis que Montgomery, sur quatre-vingts individus examinés en coupes, avait surtout rencontré des mâles immatures et seulement quelques-uns plus ou moins avancés vers les stades hermaphrodites ou femelles; au contraire, sur une dizaine d'individus examinés jusqu'ici, je n'en ai trouvé que deux méritant un peu le nom d'hermaphrodites, et présentant, à côté

d'ovules déjà volumineux, un très petit nombre de spermatozoïdes adultes ou même quelques stades de spermatogénèse. Tous les autres étaient exclusivement femelles.

Le plus souvent un seul ovule arrive à maturité dans chaque glande, alternant dans une sorte de métamérie avec les diverticules intestinaux. Il peut cependant y avoir parfois deux gros ovules dans la même glande. Les ovules sont appendus à la paroi ovarienne par une sorte de pédicule protoplasmique fibrillaire, au voisinage duquel se trouve le noyau de l'ovule. Une légère pression sur le couvre-objet fait fuser le vitellus à travers les téguments, et manifeste ainsi l'existence des orifices de ponte.

Certains ovules non pondus sont résorbés par phagocytose.

Séance du 26 mars 1908.

PRÉSIDENCE DE M. BOULOUCH.

M. Sigalas, professeur à la Faculté mixte de médecine et de pharmacie de Bordeaux, présenté par MM. Padé et Vèzes, est élu membre titulaire.

Sur les falsifications de l'essence de térébenthine;

Par M. VÈZES.

A la suite d'une démarche faite dans ce but auprès de lui par le Syndicat du Commerce des produits résineux de Bordeaux, M. le Ministre de l'Agriculture vient de décider qu'il y a lieu d'appliquer aux falsifications de l'essence de térébenthine les prescriptions de la loi du 1er août 1905 sur la répression « des fraudes dans la vente des marchandises et des falsifications des denrées alimentaires et des produits agricoles ». Cette application soulève un certain nombre de questions scientifiques que nous nous proposons de discuter ici, en utilisant, lorsqu'il y aura lieu, les données statistiques que nous ont fournies les nombreuses analyses d'essence de térébenthine landaise effectuées depuis 1900 par le laboratoire des résines.

I. — Telle qu'elle sort normalement des usines landaises, l'essence de térébenthine extraite par distillation de la gemme du pin maritime n'est pas un corps pur. C'est un mélange où domine le térébenthène gauche, mais où figurent aussi d'autres carbures, isomères ou polymères de ce dernier, à point d'ébullition plus élevé, provenant de la pyrogénation subie par le térébenthène pendant sa distillation, ainsi que d'autres carbures moins volatils encore, provenant d'un commencement de décomposition pyrogénée de la colophane; en outre, un peu de colophane, entraînée à l'état de vapeur ou projetée dans le serpentin par une ébullition trop violente, vient lui communiquer une légère acidité. On peut donc dire, en réunissant sous le nom d'huile de résine l'ensemble des hydrocarbures peu volatils dont nous venons d'indiquer la genèse, que l'huile de résine et la colophane sont des *adultérants normaux* de l'essence : tant qu'ils n'y figurent qu'à dose modérée, l'essence ne cesse pas d'être marchande. Au contraire, il arrive quelquefois que l'essence que l'on trouve dans le commerce contienne des produits d'origine toute différente, comme le benzène et les différentes variétés de pétrole (white spirit, pétrole raffiné, etc.): ces corps, ne provenant pas de la distillation de la gemme du pin maritime, ne peuvent exister dans l'essence de térébenthine landaise que par suite d'une addition volontaire. Ils devront donc être considérés comme des *adultérants anormaux* de l'essence, et leur présence, à quelque dose que ce soit, constituera une infraction à la loi du 1er août 1905. La même qualification devra être attribuée aux autres substances qui pourraient ultérieurement venir grossir la liste des falsifiants de l'essence et rempliraient aussi cette condition de n'être pas des produits de distillation de la gemme du pin maritime.

D'après cela, une essence de térébenthine landaise sera marchande si elle est complètement exempte d'adultérants anormaux, et si elle ne contient d'adultérants normaux qu'à une dose suffisamment faible, inférieure à une certaine limite. Sur notre proposition — justifiée par l'étude d'un grand nombre d'échantillons d'essence d'origine authentique et certaine, — le Syndicat du Commerce des produits résineux de Bordeaux a fixé cette limite ainsi qu'il suit : pas plus de 2,5 p. 100 d'adultérants normaux, et, en outre, acidité inférieure ou égale à 1,0, l'acidité étant définie par le poids, en grammes, de potasse pure (KOH) nécessaire pour saturer, à la phénol-phtaléine, un litre d'essence.

II. — Reste à examiner si une essence exempte d'adultérants anormaux, mais contenant trop d'adultérants normaux (ou possédant une acidité trop forte) pour être marchande, devra être considérée comme fraudée et tomber sous le coup de la loi du 1er août 1905. Ce serait, à notre avis, excessif, la présence d'un peu plus de 2,5 p. 100 d'adultérants normaux, ou une acidité supérieure à 1,0, pouvant fort bien être le résultat d'une distillation mal conduite, ou encore du séjour trop prolongé d'une essence, primitivement marchande, dans des récipients mal clos : nous avons eu fréquemment à analyser des essences qui se trouvaient dans l'un ou l'autre de ces deux cas.

En revanche, une teneur excessive en adultérants normaux, ou une acidité excessive, peut aussi être le résultat d'une addition volontaire d'huile de résine, d'essence vive de résine, de gemme ou de colophane, addition qui constitue évidemment une infraction à la loi de 1905.

Il y a là, comme on voit, une difficulté qu'il paraît malaisé de lever autrement qu'en fixant, pour la teneur en adultérants normaux et l'acidité, une limite nouvelle, différente de celle indiquée plus haut, et au-dessus de laquelle l'essence sera envisagée comme fraudée.

D'après les nombres que nous a fournis l'analyse d'essences non marchandes pour cause de distillation mal conduite ou de séjour prolongé dans des vases mal clos, il paraît légitime de fixer ainsi qu'il suit cette nouvelle limite : pas plus de 5 p. 100 d'adultérants normaux, et acidité, définie comme plus haut, inférieure ou égale à 5,0.

En résumé, voici la règle qu'il conviendrait d'adopter pour définir les fraudes dont l'essence de térébenthine peut être l'objet :

Une essence de térébenthine landaise est déclarée *non fraudée* si elle remplit *les trois* conditions suivantes :

1° Être totalement exempte d'adultérants anormaux (white spirit, pétrole, benzine et autres substances définies par la condition de n'être point des produits de la distillation de la gemme de pin maritime) ;

2° Contenir une proportion d'adultérants normaux (huile de résine et colophane) inférieure ou égale à 5 p. 100 (cinq pour cent) ;

3° Posséder une acidité (définie par le nombre de grammes de potasse KOH nécessaires pour saturer, à la phénol-phtaléine, un litre d'essence) inférieure ou égale à 5,0 (cinq).

Si *une au moins de ces trois conditions* n'est pas remplie, l'essence est déclarée fraudée.

III. — Cette règle, définissant, au point de vue de la loi de 1905, les fraudes de l'essence de térébenthine landaise, ne suffit pas à résoudre à elle seule la difficulté signalée plus haut : elle laisse en effet aux fraudeurs une certaine marge dont ils peuvent profiter, en falsifiant leurs essences au moyen de matières résineuses, employées à dose assez faible pour ne pas dépasser 5 p. 100 d'adultérants normaux ou une acidité égale à 5,0 (par exemple, au moyen de 4 p. 100 d'huile de résine). Il est donc tout à fait essentiel de faire subir aux essences non marchandes, mais non fraudées, une dépréciation au moins égale au bénéfice que pourrait procurer une fraude volontairement limitée à ces chiffres. Partant de ce principe, nous proposons au commerce des produits résineux d'adopter les définitions suivantes :

Une essence de térébenthine landaise *totalement exempte d'adultérants anormaux* se classe, d'après sa teneur en adultérants normaux et son acidité, dans l'une des catégories ci-après :

1° Essence *normale* (1), si sa teneur en adultérants normaux est inférieure ou égale à 2,5 p. 100, *et* si son acidité est inférieure ou égale à 1,0 ;

2° Essence de *deuxième qualité,* si (l'une au moins des conditions ci-dessus n'étant pas remplie) sa teneur en adultérants normaux est inférieure ou égale à 3,0 p. 100, *et* si son acidité est inférieure ou égale à 3,0 ;

3° Essence de *troisième qualité,* si (l'une au moins des conditions prévues au paragraphe précédent n'étant pas remplie) sa teneur en adultérants normaux est inférieure ou égale à 5,0 p. 100, *et* si son acidité est inférieure ou égale à 5,0 ;

4° Essence *fraudée,* si sa teneur en adultérants normaux dépasse 5,0 p. 100, *ou* si son acidité dépasse 5,0.

Le cours des essences, établi hebdomadairement dans les marchés de Bordeaux et de Dax, est celui des essences normales ; par rapport à ce cours, les essences de deuxième qualité subissent une dépréciation de deux francs par 100 kilogrammes, celles de troisième qualité une dépréciation de quatre francs par 100 kilogrammes (2).

(1) C'est ce que nous appelons plus haut essence *marchande;* la confusion qui s'établit trop souvent entre les termes d'essence *non marchande* et d'essence *fraudée* nous conduit à proscrire désormais cette expression.

(2) Ces chiffres de 2 et 4 francs sont donnés ici à titre d'exemple ; c'est au Syndicat du Commerce des produits résineux, beaucoup plus compétent que nous sur cette

IV. — Pour l'application pratique des définitions ci-dessus, il est d'une importance capitale que les fabricants d'essence puissent reconnaître eux-mêmes quelle est la qualité de l'essence qu'ils livrent au commerce ; il est très important aussi qu'ils puissent s'assurer par eux-mêmes que leur essence ne risque pas d'être considérée comme fraudée. Or, si la mesure de l'acidité de l'essence est une opération facile, il n'en est pas de même du dosage des adultérants normaux. Heureusement, il est possible de remplacer, pour le classement d'une essence dans l'une des quatre catégories indiquées ci-dessus, ce dosage par une mesure de densité, qui est, elle aussi, une opération facile. En effet, sous la condition expresse qu'il s'agisse d'une essence *exempte de toute addition de substances étrangères*, la densité d'une essence fournit une mesure approximative de sa teneur en adultérants normaux.

La comparaison, faite sur un grand nombre d'essences pures de tout mélange, de leur densité avec leur acidité et leur teneur en adultérants normaux, nous conduit en effet à la règle suivante :

Un fabricant peut reconnaître lui-même, en mesurant l'acidité et la densité de l'essence qu'il livre au commerce, *et qu'il sait parfaitement être exempte de toute addition de substances étrangères (white spirit, pétrole, benzine, huile de résine, essence vive de résine, etc.)*, dans quelle catégorie devra être rangée cette essence :

Elle sera normale si sa densité (à 25°) est inférieure à 0,8620 et son acidité inférieure à 1,0 ;

Elle sera de deuxième qualité si, sa densité (à 25°) restant inférieure à 0,8620, son acidité est comprise entre 1,0 et 3,0 ;

Elle sera de troisième qualité si sa densité (à 25°) est comprise entre 0,8620 et 0,8650, ou si son acidité est comprise entre 3,0 et 5,0.

Enfin, elle risquera d'être considérée comme fraudée si sa densité (à 25°) dépasse 0,8650 ou si son acidité dépasse 5,0.

L'application de cette règle exige, dans chaque cas, une mesure d'acidité et une mesure de densité. Pour la première, il y a intérêt à employer une liqueur titrée de potasse à 10 grammes de potasse pure (KOH) par litre : l'acidité de l'essence est alors donnée, sans aucun

question purement commerciale, qu'il appartient de les fixer. Ils doivent être tels que le fraudeur n'ait aucun bénéfice à transformer une essence normale en essence de troisième qualité par l'addition de 4 p. 100 d'huile de résine.

calcul, par le nombre de centimètres cubes de cette liqueur nécessaires pour saturer, à la phénol-phtaléine, 10 centimètres cubes d'essence, dissous dans 100 centimètres cubes d'alcool neutre. Pour mesurer la densité, on emploiera avec avantage les densimètres spéciaux, gradués de 0,8500 à 0,8800 et munis d'un thermomètre intérieur, que construit dans ce but, sur nos indications, la maison Berlemont [1]; la mesure étant faite à une température t^o inférieure à 25°, il sera nécessaire, pour la ramener à 25°, de retrancher de la densité trouvée autant de fois 0,0008 qu'il y a de degrés entre t^o et 25° [2].

Rappelons enfin, une fois de plus, que la règle ci-dessus n'est utilisable que par le fabricant, analysant sa propre essence et certain de sa pureté : elle ne peut avoir aucune valeur aux yeux du négociant ou du consommateur, parce que ceux-ci ne peuvent, en général, avoir la certitude que l'essence qui leur est offerte n'a pas été additionnée de substances étrangères.

Séance du 9 avril 1908.

PRÉSIDENCE DE M. BOULOUCH

Sur la métamorphose des mouches;

Par M. Ch. PÉREZ.

Communication verbale.

Séance du 30 avril 1908.

PRÉSIDENCE DE M. BOULOUCH

Extraction d'une « lipase » de l'Aspergillus niger;

Par M. DUBAQUIÉ.

Dans une étude précédente relative à la consommation par les moisissures de leurs réserves en matière grasse, il apparaissait que

(1) Paris, 11, rue Cujas.

(2) La lecture de la température pouvant être faite à un quart de degré près, il y aura intérêt, dans tous les cas douteux, à faire la correction en retranchant de la densité trouvée autant do fois 0,0002 qu'il y a de quarts de degré entre t^o et 25°.

tout d'abord la graisse était scindée en acides gras et glycérine, cette dernière étant immédiatement oxydée par la plante et consommée.

Cette vue a été confirmée par une série d'observations montrant que les acides gras ne sont attaqués qu'après que la glycérine est disparue.

La glycérine, en effet, constitue pour la moisissure un aliment de choix permettant d'atteindre un rendement élevé (45 0/0).

Si l'on donne comme aliment à la moisissure une matière grasse, étrangère, ajoutée au liquide de culture: 1° on ne trouve pas de glycérine dans le liquide de culture (1); 2° on voit augmenter rapidement la teneur en acides gras libres. Par exemple, de l'huile d'olives à peu près neutre (acidité, 0,62 0/0), placée sous l'Aspergillus niger durant trois jours, présente 20 0/0 d'acides libres.

Cependant les indices de saponification et d'iode, caractéristiques du mélange d'acides gras, ne varient pas sensiblement. C'est donc que la glycérine est attaquée et consommée la première, avant les acides gras.

La matière grasse de réserve que la moisissure contient dans ses propres tissus est utilisée par un procédé analogue, quoique moins facile à suivre étant donnée la rapidité de l'action digestive.

L'huile extraite de la moisissure présente une acidité libre qui est relativement plus forte dans la graisse de moisissure très jeune (Aspergillus, deux jours; acides libres, 3 0/0), diminue dans l'huile à peu près neutre de la moisissure pleinement développée (0,5 — 0,8 0/0 d'acides gras libres), augmente de nouveau et très rapidement aussitôt que la plante consomme ses réserves grasses (15 0/0 dans la moisissure de six jours, 60 dans celle de dix jours) (2).

Il y a donc lieu de vérifier quelle action scinde ainsi la molécule grasse en acide plus stable et en glycérine immédiatement consommée.

La présence d'une diastase lipolytique était à soupçonner dans les végétaux inférieurs reconnus capables de consommer leurs réserves grasses après dédoublement en glycérine et acide gras.

Voici comment on peut mettre en évidence la présence de lipase dans le mycélium de l'Aspergillus niger recueilli à son troisième jour

(1) Il est d'ailleurs difficile de caractériser de faibles quantités de glycérine surtout dans un milieu riche en matières organiques diverses comme un liquide organique.

(2) Résultats analogues de Laborde (Thèse, Paris, 1896). — Rechenberg, *Berichte*, 1881, p. 2217: *Acidité libre des graines oléagineuses*.

de végétation. C'est à ce moment, comme nous l'avons indiqué, que la plante commence à consommer ses réserves de matière grasse.

La moisissure, rincée (1) et fortement exprimée à la presse, est divisée en deux parties. L'une est desséchée à l'étuve à 100° ; la deuxième, après vingt-quatre heures de traitement par l'acétone, est desséchée par le vide à 1 centimètre de mercure pendant vingt-quatre heures, puis à 95-100°.

7 gr. 500 de l'une et l'autre portion sont pulvérisés puis longuement triturés avec environ dix fois plus d'huile. On place séparément dans deux flacons bouchés à l'émeri préalablement flambés ainsi que les mortiers employés au broyage.

On s'est assuré que la moisissure traitée par l'acétone est morte. Du liquide Raulin ensemencé ne donne aucune végétation.

Après vingt-quatre heures à l'étuve (35°), l'huile laissée en contact avec la moisissure non traitée par l'acétone présente la même acidité libre que l'huile témoin, soit 0,6 0/0 d'acides gras libres.

Le deuxième échantillon a 1,8 0/0 d'acides libres. Au bout de trois jours cette acidité devient 3,6 0/0. Elle atteint 6,2 au bout de dix jours et 6,9 après douze jours.

L'action étudiée est donc celle d'une diastase que le dessèchement après traitement par l'acétone et évaporation dans le vide avait laissée subsister.

Ce qui le confirme, c'est que la moisissure ainsi préparée présente une action très énergique de la sucrase. 7 gr. 500 de moisissure séchée et pulvérisée intervertissent complètement 5 grammes de sucre dissous dans 50 centilitres d'eau.

La moisissure desséchée directement à l'étuve est sans action.

La dessiccation directe avait donc détruit les diastases que l'on retrouve actives dans la moisissure traitée par le procédé indiqué, et c'est à des diastases que ressortissent aussi bien l'action lipolytique observée que l'hydrolyse intense du sucre (2).

(1) Le procédé employé est, sauf une légère modification (l'acétone au lieu de l'alcool éther), celui indiqué par Albert (*Berichte*, t. XXXIII, p. 3775, 1900). Ce procédé nous a semblé préférable à celui indiqué par Constein et Hoyer (*Berichte*, 1902, p. 3988).

(2) On n'obtient plus d'action lipolytique avec la moisissure âgée. (Aspergillus, six jours). La diastase n'apparaîtrait donc qu'au moment de l'utilisation des réserves grasses.

L'Observatoire de Prague a fait don à la bibliothèque de la Société d'un ouvrage sur les horloges astronomiques artistiques existant à cet observatoire. L'ouvrage a pour titre :

Die Kunst-Uhren auf der K. K. Sternwarte zu Prag.

Par JOSEF GEORG BOEHM.

Séance du 14 mai 1908.

PRÉSIDENCE DE M. BOULOUCH

Sur l'origine de la matière colorante des raisins rouges;

Par M. J. LABORDE.

La matière colorante des raisins rouges a été préparée, à l'état pur, en 1858, par Glénard, qui l'appela *Œnoline* ($C^{20}H^{20}O^{10}$). En 1878, M. A. Gautier isola, de divers cépages, des pigments ayant chacun une composition spéciale, mais peu éloignée de la précédente, et il posa le premier la question de l'origine de ces pigments ou *acides œnoliques*. Deux hypothèses furent émises, et la plus généralement adoptée consiste à faire dériver la couleur rouge de l'œnotanin par oxydation.

Les botanistes ont également cherché à expliquer l'apparition normale ou accidentelle de l'*anthocyanine* des feuilles ou des fruits.

Les recherches d'Overton (1899) et de M. Marcel Mirande (*C. R.*, 1907) tendent à démontrer une relation entre l'anthocyanine et l'accumulation du sucre et des matières tannoïdes jointe à la présence des oxydases. Par conséquent, ces hypothèses sont encore assez obscures : les résultats que je viens d'obtenir sur cette question y apporteront peut-être un peu de lumière.

Si on prend des raisins verts de cépages rouges ou blancs, et que l'on traite leurs éléments solides par de l'eau chlorhydrique à 2 0/0 de HCl, à l'autoclave à 120°, pendant demi-heure, on obtient un liquide magnifiquement coloré en rouge vineux, et les parties insolubles du

mélange renferment encore une grande quantité de couleur que l'on peut extraire par l'eau alcoolisée. La même réaction a été fournie par des marcs de raisins blancs desséchés à l'étuve depuis le mois d'octobre dernier et par les jeunes pousses actuelles de la vigne rouge ou blanche. Avec 10 grammes de ces pousses desséchées, on peut colorer, comme un beau vin rouge, un litre d'eau alcoolisée.

J'ai pensé tout d'abord à l'existence d'un glucoside tannique. Mais, après avoir précipité les matières tannoïdes des raisins ou des pampres de la vigne par une liqueur acéto-ammoniaco-mercurique (100 grammes d'acétate d'ammoniaque et 20 grammes d'acétate mercurique par litre) et décomposé le précipité par H^2S en liqueur chlorhydrique, la solution filtrée, puis chauffée à 120°, était complètement exempte de corps réducteurs de la liqueur de Fehling. Les matières tannoïdes paraissaient s'être transformées seulement de la manière suivante : 1° en une belle couleur rouge soluble dans l'eau acidulée ; 2° en une matière colorante rouge peu soluble dans l'eau pure, mais très soluble dans l'eau alcoolisée ; 3° en un corps de couleur brune insoluble dans l'eau et l'alcool qui rappelait la matière colorante des vins insolubilisée par oxydation profonde. Déjà, ces caractères rapprochent beaucoup la couleur obtenue par l'action de HCl de la couleur des vins rouges ; en outre, comme celle-ci, la première vire au vert par les alcalis et au rouge par les acides, elle est précipitable par les matières albuminoïdes en présence de coagulants tels que la crème de tartre, elle forme des combinaisons insolubles avec certains oxydes métalliques, elle s'oxyde à l'air et plus rapidement en présence de l'oxydase en jaunissant et devenant insoluble, etc. Il n'est donc pas douteux que la couleur naturelle et la couleur quelque peu artificielle sont de même nature et qu'elles dérivent toutes les deux de l'œnotanin.

D'autres matières tanniques sont également douées de cette propriété chromogène ; ainsi, je l'ai constatée, à un degré plus ou moins élevé, pour le tanin du houblon, du cerisier, du poirier, de la vigne vierge, etc. ; mais le tanin des chênes ordinaires ne l'a pas.

Cette action de HCl dilué ne paraît avoir rien de commun avec celle de SO^4H^2 dilué sur certains tanins, d'après laquelle on classe ces produits naturels parmi les glucosides parce qu'on obtient du glucose et une matière rougeâtre insoluble. Mais j'ai constaté que cette production de glucose n'a lieu que par une attaque profonde de la matière organique par l'acide assez concentré, comme celle qui fournit du glucose

avec la cellulose, par exemple. Quant à la matière rouge brun, elle paraît résulter d'une transformation partielle des phlobaphènes en cette matière colorante rouge que j'obtiens dans de bien meilleures conditions avec HCl. Cette question des tanins glucosides mérite donc d'être mieux étudiée, et il y a lieu de vérifier, par exemple, si la réaction donnant la matière colorante rouge n'est pas un dédoublement analogue à celui que subit le gallotanin pour donner l'acide gallique par hydrolyse, et si, dans la nature, il n'y aurait pas intervention d'une diastase pour l'œnotanin comme pour le gallotanin.

La propriété chromogène des matières tanniques considérées ne se borne pas au fait indiqué ci-dessus. En effet, si on fait bouillir ces tanins pendant quelques instants avec une solution de potasse caustique à 2 0/0, et si on expose ensuite la liqueur brune à une aération suffisante, cette liqueur prend, ici encore, une coloration rouge vineux très intense; l'expérience est surtout curieuse avec des pépins de raisins blancs ou rouges. Conservée à l'abri de l'air, la coloration persiste, tandis qu'elle vire au jaune clair au bout de quelques heures si l'oxydation par l'air continue; on obtient la même teinte quand on sature l'alcali par un acide, mais la coloration reparaît avec l'alcalinité. Cette matière colorante est donc très différente de la précédente.

En rapprochant maintenant les observations qui ont été faites sur la coloration rouge normale ou accidentelle, que présentent les feuilles ou les fruits d'une foule de plantes, des propriétés chromogènes de certains tanins, on entrevoit beaucoup mieux qu'on ne l'a fait jusqu'à présent l'origine des pigments rouges de nature tannoïde. Le mécanisme de leur production est évidemment tout autre dans la nature qu'au laboratoire, mais, en principe, il est peut-être identique, même s'il se rattache aux actions diastasiques hydrolisantes ou oxydantes ou à ces deux catégories à la fois. Et, par analogie avec d'autres faits bien connus, ceux relatifs à la myrosine ou l'émulsine, par exemple, on peut se demander si ce n'est pas à cause de l'absence de ces actions diastasiques que les raisins blancs ne se colorent pas au moment de la véraison.

Sur la saponification de la colophane. I. Méthode;

Par MM. VÈZES et SANS.

On sait que la colophane, insoluble dans l'eau, se dissout dans les solutions aqueuses des alcalis caustiques, en donnant des solutions de savon résineux, c'est-à-dire de sels alcalins des acides résiniques qui constituent la colophane; et que l'addition d'un excès d'alcali aux dissolutions ainsi obtenues provoque la précipitation d'une partie du savon résineux qu'elles contiennent. Nous nous proposons d'exposer ici l'étude que nous avons faite de ce phénomène dans le cas, de beaucoup le plus important pour la pratique industrielle, où l'alcali employé est la soude caustique.

I. Les mélanges dont nous avons étudié les états d'équilibre étaient constitués par de l'eau distillée, de la soude caustique (soude pure du sodium, *pro analysi*, de Merck), et de la colophane landaise, provenant d'un bloc unique, bien transparent et de nuance assez claire, correspondant à la notation M de la classification américaine usuelle. L'étude préliminaire des conditions d'équilibre de ces mélanges nous ayant montré que la solubilité du savon résineux dans les lessives alcalines est très fortement influencée par l'oxygène de l'air, nous avons dû opérer en tubes scellés et, par suite, employer une méthode inverse de celle qui est généralement suivie dans les mesures de solubilité: au lieu de déterminer la composition de la liqueur qui, à une température donnée, se trouve en équilibre, soit avec le savon, soit avec la colophane, nous avons déterminé la température à laquelle une liqueur de composition donnée commence à déposer, soit du savon, soit de la colophane.

Le mode opératoire adopté a été le suivant: on fait d'abord, en évitant autant que possible l'acide carbonique de l'air, une solution de soude caustique dans l'eau distillée, de titre à peu près connu (N/10, 2N/10, 3N/10, etc.); on titre ensuite plus exactement cette liqueur en y dosant l'alcali à l'état de sulfate, ainsi que par un dosage alcalimétrique à l'hélianthine: les résultats concordants de ces mesures donnent le titre exact y de la solution (poids de soude pure NaOH contenu dans

100 grammes de solution). On vérifie enfin, par un titrage à la phtaléine dont le résultat ne doit différer que très peu du précédent, que cette solution n'est que peu carbonatée; nous indiquons dans les tableaux que l'on trouvera plus loin, à côté du titre y de chaque solution alcaline (qui représente en réalité l'alcali total contenu dans la liqueur), la portion y_1 de ce poids d'alcali qui s'y trouvait à l'état carbonaté. La différence $y - y_1$ représente ainsi, dans chaque cas, le poids d'alcali caustique réel.

La colophane destinée à réagir sur les liqueurs alcalines ainsi constituées a été empruntée, pendant toute la durée des recherches dont les résultats sont exposés ci-dessous, à un même bloc, provenant directement d'une coulée industrielle. Pour la confection de chaque série nouvelle de mélanges, on détache de ce bloc un fragment de colophane qui est aussitôt pulvérisé.

Il s'agit maintenant de constituer de petits tubes scellés contenant des poids connus de colophane et de liqueur alcaline. On emploie dans ce but des tubes en verre vert d'environ 10 millimètres de diamètre intérieur, qui sont coupés en fragments d'une vingtaine de centimètres. Pour les nettoyer, on les immerge pendant quarante-huit heures dans une solution de bichromate de potassium, fortement acidulée par de l'acide sulfurique; puis, pendant quarante-huit heures encore, dans une solution étendue d'acide chlorhydrique; on les rince ensuite à plusieurs reprises avec de l'eau distillée bouillante, et on les sèche à l'abri des poussières et des vapeurs acides. On les ferme alors à une extrémité, et l'on introduit dans chacun d'eux deux perles de verre, nettoyées par le même procédé, et destinées à faciliter l'agitation de leur contenu. On pèse alors un poids de colophane pulvérisée légèrement supérieur à celui que l'on veut employer, et on l'introduit dans le tube, au moyen d'un tube à entonnoir, que l'on retire ensuite avec soin, de manière à ne laisser aucune trace de colophane sur les parois supérieures. Enfin, on pèse avec soin le tube préalablement taré, ce qui donne le poids p de colophane qu'il contient. On l'étire ensuite, à 7 centimètres environ du fond, de manière à constituer un canal étroit, à parois épaisses, facile à fermer, après remplissage, d'un coup de chalumeau. On remplit enfin le tube de liqueur alcaline, à la façon d'un thermomètre, jusqu'à la naissance de l'étranglement; on essuie la partie étranglée et la partie plus large qui la surmonte, et l'on pèse de nouveau, ce qui donne le poids P de liqueur introduite; on

ferme ensuite le tube d'un trait de chalumeau, et on l'étiquette avec soin. La composition du mélange qu'il contient est alors définie par le titre y de la liqueur alcaline employée (poids de soude pure NaOH contenu dans 100 grammes de cette liqueur), et par la proportion centésimale z de colophane contenue dans le mélange total, qui est donnée par la relation

$$z = \frac{100p}{P + p}.$$

Une série de tubes étant ainsi constituée avec une même liqueur alcaline de titre y et des teneurs croissantes z en colophane, on soumet ces tubes à une agitation énergique et prolongée (dans des boîtes qu'un moteur électrique soumet à un mouvement continu de rotation autour d'un axe horizontal), de manière à saponifier la colophane au contact de la lessive alcaline (1). Cette saponification, qui est intégrale si la dose de colophane n'est pas trop forte, n'est que partielle quand le tube contient un excès de colophane. Quand elle ne progresse plus, ce qui se reconnaît aisément par l'examen de la quantité de colophane restant non saponifiée, on détermine, pour chaque tube, la température T de saturation de la solution qu'il contient, c'est-à-dire la température au-dessous de laquelle cette solution laisse déposer soit de la colophane, soit du savon résineux. La détermination de cette température se fait comme celle de la température de séparation des mélanges doubles liquides, qui a été récemment décrite à propos de l'étude des mélanges d'essence de térébenthine et d'alcool aqueux (2).

II. Avant d'indiquer les résultats qu'a fournis l'application de la méthode ci-dessus exposée, il importe de signaler les causes d'erreur qui peuvent influer sur ces résultats, ainsi que la façon dont on peut les éviter.

Comme nous l'avons déjà brièvement indiqué, l'oxygène de l'air, en se fixant, soit sur la colophane sèche, soit sur ses solutions alcalines,

(1) Il arrive parfois, dans les tubes contenant une forte proportion de colophane, que le fond du tube est rempli de colophane qui se trouve soustraite à l'action de la liqueur alcaline par la couche de savon formée à sa surface, et ne peut ainsi se saponifier. Dans ce cas, on soumet le tube, dans un sens convenable, à l'action d'une centrifugeuse qui détache du fond la colophane immobilisée et lui permet ainsi de réagir.

(2) Sur la solubilité réciproque de l'essence de térébenthine et de l'alcool aqueux (deuxième série), par MM. Vèzes, Mouline et Brédon (*Procès-verbaux de la Société des Sciences physiques et naturelles de Bordeaux*, 28 juin 1986).

exerce une influence très sensible sur la température de saturation des mélanges étudiés. En ce qui concerne la colophane sèche, on en trouvera la preuve dans la comparaison des deux tableaux ci-dessous, donnant les résultats des mesures effectuées comparativement sur deux échantillons provenant d'un même bloc de colophane, dont l'un A avait été pulvérisé deux mois avant la confection des tubes scellés, et conservé depuis lors dans un col droit bouché à l'émeri, à moitié rempli d'air, tandis que l'autre B n'a été pulvérisé que quelques heures avant la confection des tubes.

SOLUTION ALCALINE $\frac{5N}{10}$: $y = 2,00$ COLOPHANE A $y_1 = 0,03$	
POIDS de colophane dans 100 grammes du mélange	TEMPÉRATURE de saturation
z	T
—	—
1,98	71°,0 ± 0,1
3,84	44,0 ± 0,1
5,57	26,5 ± 0,5
7,28	20,5 ± 0,4
9,07	15,4 ± 0,6
10,65	12,0 ± 1,0
12,10	10,0 ± 1,0

SOLUTION ALCALINE $\frac{5N}{10}$: $y = 2,00$ COLOPHANE B $y_1 = 0,03$	
POIDS de colophane dans 100 grammes du mélange	TEMPÉRATURE de saturation
z	T
—	—
1,95	94°,0 ± 0,1
3,79	83,5 ± 0,5
5,58	75,5 ± 0,5
7,54	65,2 ± 0,4
9,03	57,2 ± 0,5
10,63	46,5 ± 0,5
12,20	37,4 ± 0,4

On voit, en comparant les mélanges de composition à peu près identique préparés avec la colophane A et la colophane B, que l'oxydation subie par la colophane A, pendant son séjour prolongé à l'air, a eu pour effet d'abaisser la température de saturation de quantités variant entre 20° et 50°. L'influence de l'oxydation préalable de la colophane est donc très considérable (1); pour se mettre à l'abri de cette cause

(1) La mesure des températures de saturation paraît ainsi pouvoir constituer une réaction d'une extrême sensibilité pour l'appréciation de l'état d'oxydation d'une colophane; c'est là un point sur lequel nous nous proposons de revenir.

d'erreur, il importe de ne pulvériser la colophane qu'au moment de l'introduire dans les tubes, et de ne pas perdre de temps dans la confection de ceux-ci, de telle sorte que la colophane pulvérisée (ou sa solution alcaline, qui n'est pas moins sensible à l'action de l'air, comme on en trouvera la preuve plus bas) reste le moins longtemps possible au contact de l'atmosphère. En fait, tous les tubes ayant servi aux mesures définitives dont les résultats seront indiqués plus loin ont été confectionnés assez promptement pour qu'il ne se soit pas écoulé plus de deux ou trois heures entre la pulvérisation de la colophane et le scellement des tubes: nous avons vérifié que l'oxydation pouvant s'effectuer pendant ce temps n'est pas susceptible de modifier la température de saturation de plus de 0°,1.

Comme il était aisé de le prévoir, l'oxydation préalable de la colophane influe aussi sur la coloration de ses solutions alcalines: le contenu des tubes préparés au moyen de colophane A était beaucoup plus coloré que celui des tubes contenant la colophane B.

D'autre part, l'oxygène de l'air est également capable de réagir sur les solutions alcalines de colophane, c'est-à-dire les solutions de savon résineux, et d'abaisser encore la température de saturation de ces solutions: on peut aisément s'en assurer en constituant des tubes scellés contenant, avec des quantités identiques d'une même colophane et d'une même solution alcaline, des volumes d'air différents. Deux mélanges identiques ($y = 0{,}809$; $z = 1{,}95$) ont été formés en même temps dans deux tubes de longueur inégale, de telle sorte que l'un de ces tubes fût presque exactement rempli (ne contenant que la quantité d'air strictement nécessaire pour empêcher sa rupture au moment du chauffage), tandis que l'autre, plus long de quelques centimètres, contenait un volume d'air notable: leur température de saturation a été, pour le premier, de 37°,1 ± 0,5, pour le second de 34°,0 ± 0,5. De plus, le contenu du second tube était sensiblement plus coloré que celui du premier. Il apparaît clairement, d'après cela, que l'abaissement de 3°,1 observé pour la température de saturation est dû à la présence d'une quantité notable d'air dans le second tube. On évite cette cause d'erreur en remplissant toujours les tubes jusqu'à la base de l'étranglement, de manière à ce que la partie étranglée reste seule pleine d'air: le petit volume d'air qui reste ainsi dans chaque tube, et dont la présence est d'ailleurs nécessaire pour que le tube n'éclate pas quand on le chauffera, est assez faible pour réduire à moins

de 0°,1 l'abaissement qu'il peut faire subir à la température de saturation.

III. Tandis que l'oxydation de la colophane, soit sèche, soit en solutions alcalines, tend à faire trouver, pour la température de saturation de ces solutions, des nombres trop faibles, il est une autre cause d'erreur qui tend au contraire à donner des nombres trop forts : c'est une transformation que subissent à la longue les solutions aqueuses de savon résineux, et que rend particulièrement rapide un séjour de ces solutions à température élevée, comme le montre l'expérience suivante :

Un tube scellé, construit en tenant compte de toutes les précautions indiquées plus haut, et contenant un mélange défini par les nombres $y = 0,797$, $z = 2,19$, donne, après les deux heures d'agitation à froid qui suffisent pour la saponification complète de la colophane qu'il renferme, une température de saturation de $40°,0 \pm 0,6$; son contenu constitue donc, au-dessus de 40°, une solution limpide. On le met à l'étuve à 100°-105° : on voit bientôt cette solution se troubler, et, au bout d'une heure, on y constate la présence d'un dépôt insoluble, persistant aussi bien lorsqu'on élève encore la température que lorsqu'on la laisse redescendre jusqu'à la température ordinaire. Ce dépôt, dont l'étude détaillée fera l'objet d'une communication ultérieure, est cristallin, adhérent aux parois du tube ; son aspect le distingue très nettement du dépôt de savon résineux que contenait le tube avant d'être chauffé, et qui se reproduit par refroidissement.

Un dépôt cristallin tout à fait semblable se produit dans un tube analogue, donnant aussi une solution limpide au-dessus de 40°, et que l'on met à l'étuve à 65°-70° ; mais, dans ce cas, le dépôt est plus lent à apparaître ; ce n'est qu'au bout de cinq heures que l'on voit le liquide se troubler et des centres de cristallisation apparaître sur la paroi du tube. La vitesse avec laquelle se forme ce dépôt dans les solutions de savon résineux est donc d'autant plus faible que la température est moins élevée. Son apparition est d'ailleurs précédée d'une ascension progressive de la température de saturation, comme le montre l'exemple suivant, dans lequel les chauffes successives nécessaires pour mesurer à plusieurs reprises cette température ont suffi à provoquer à la longue sa formation :

Mélange de composition : $y = 1,21$; $z = 2,89$.

Température de saturation,	aussitôt après la confection du tube	. . . . .	62°,9 ± 0,4
—	—	après 24 h. de séjour à la température ordinaire.	63,7 ± 0,7
—	—	après 36 h. — — — .	64,2 ± 0,4
—	—	après 48 h. — — — .	65,2 ± 0,4
—	—	après 60 h. — — — .	65,8 ± 0,3

Après soixante-douze heures, il n'est plus possible d'obtenir une solution limpide: il apparaît un dépôt cristallin qui ne fait que s'accroître quand on essaie de le dissoudre en élevant la température.

A température plus basse encore, le dépôt cristallin n'apparaît plus, et la modification que subit, sous l'influence du temps, la solution de savon résineux ne se traduit plus que par une élévation de sa température de saturation, comme le montre l'exemple suivant :

Mélange de composition : $y = 2,01$; $z = 10,63$.

Température de saturation,	aussitôt après la confection du tube	. . . . .	46°,5 ± 0,5
—	—	apr. 40 jours de séjour à la température ordinaire.	48,3 ± 0,7
—	—	apr. 41 — — — — .	48,7 ± 0,7
—	—	apr. 42 — — — — .	48,8 ± 0,6
—	—	apr. 45 — — — — .	49,1 ± 0,6

Comme conséquence de ces observations, il conviendra, pour éviter dans la mesure des températures de saturation l'erreur qui peut provenir de cette transformation lente des solutions de savon résineux, de faire la mesure relative à chaque tube aussitôt après sa confection, de la faire une seule fois et aussi rapidement que possible, de manière à éviter d'avoir à maintenir longtemps le tube à température élevée; enfin, de ne pas chercher à déterminer de température de saturation au delà de 80°, les résultats devenant trop incertains quand on dépasse cette température.

C'est en tenant compte de ces conditions, ainsi que de celles qui ont été indiquées plus haut comme permettant d'éviter l'action oxydante de l'air, qu'ont été faites les mesures dont il nous reste maintenant à exposer les résultats.

Sur la saponification de la colophane. II. Courbes de solubilité;

Par MM. VÈZES et SANS.

I. Comme nous l'avons déjà indiqué, nous définissons la composition des mélanges de soude caustique, colophane et eau, dont nous déterminons la température de saturation, au moyen des deux variables suivantes : la proportion centésimale y de soude pure NaOH contenue dans la solution alcaline employée, et la proportion z de colophane ajoutée à cette liqueur alcaline, rapportée à 100 grammes du mélange ainsi obtenu. En d'autres termes, si m_1, m_2, m_3 sont les poids de soude pure NaOH, de colophane et d'eau contenus dans l'unité de poids du mélange, on a

$$y = \frac{100 m_1}{m_1 + m_3} \quad \text{et} \quad z = \frac{100 m_2}{m_1 + m_2 + m_3}$$

relations qui, avec l'égalité évidente

$$m_1 + m_2 + m_3 = 1,$$

permettraient de calculer, s'il en était besoin, les quantités m_1, m_2, m_3 au moyen des variables y et z.

A chaque mélange, de composition yz, correspond une température T (température de saturation), au-dessus de laquelle il constitue une solution limpide, au-dessous de laquelle il laisse déposer, au contraire, soit de la colophane, soit du savon résineux. La composition des solutions susceptibles de rester, à la température T, en équilibre au contact, soit de colophane, soit de savon résineux, sera représentée, dans l'espace défini par trois axes rectangulaires OT, Oy, Oz, par deux surfaces : la surface de solubilité de la colophane et la surface de solubilité du savon résineux.

Nous avons déterminé la forme de ces surfaces en les sectionnant par des plans parallèles à zOT, c'est-à-dire en déterminant les courbes de solubilité de la colophane dans des solutions alcalines dont la concentration y était donnée *a priori*.

Les tableaux ci-dessous résument les résultats obtenus. Nous faisons figurer dans chacun d'eux, à côté de la concentration y en soude totale de la solution alcaline employée, la portion y_1 de ce poids d'alcali qui

s'y trouve à l'état carbonaté. Dans la colonne des températures, nous inscrivons, à côté de la température de saturation T, les écarts, égaux et de signe contraire, qui la séparent des températures t_1, t_2, réellement observées, et dont elle est la moyenne : t_1 étant la température à laquelle apparaît un trouble pendant le refroidissement lent de la liqueur limpide, et t_2 celle où ce trouble disparaît quand on élève lentement la température. Enfin, nous désignerons par la notation z_0, en tête du tableau relatif à chaque solution alcaline, la proportion de colophane qui correspondrait à la saturation chimique exacte de l'alcali total contenu dans la liqueur ; pour déterminer cette proportion z_0, on mesure par les procédés ordinaires, avec la phénol-phtaléine comme indicateur, l'acidité de la colophane employée, et l'on calcule, au moyen de cette donnée et du titre y de la liqueur alcaline employée, le poids z_0 de colophane qui donnne avec $100 - z_0$ grammes de cette liqueur alcaline une solution neutre à la phénol-phtaléine.

I. SOLUTION ALCALINE $\frac{N}{10}$: $y = 0,412$

$z_0 = 3,30$ $y_1 = 0,009$

POIDS de colophane dans 100 grammes du mélange	TEMPÉRATURE de saturation	NATURE du dépôt
$z = 0,45$	$T = 28°,0 \pm 1,0$	Savon
1,01	$17,5 \pm 0,5$	D°
1,34	$9,5 \pm 0,5$	D°
1,83	$0,0 \pm 1,0$	D°
2,53	< 0°	(1)
2,65	< 0°	(1)
3,18	< 0°	(1)
3,52	< 0°	(1)
3,72	Résidu de colophane persistant à toute température.	
3,81		
4,38		

(1) Dépôt de glace, rendant impossible la constatation du dépôt de savon et la mesure de sa température de saturation.

II. SOLUTION ALCALINE $\frac{2N}{10}$: $y = 0,838$

$z_0 = 6,50$: $z_1 = 0,012$

POIDS de colophane dans 100 grammes du mélange	TEMPÉRATURE de saturation	NATURE du dépôt
$z = 0,57$	$T = 58°,0 \pm 0,4$	Savon
0,94	$53,8 \pm 0,8$	D°
2,25	$42,9 \pm 0,7$	D°
2,59	$40,0 \pm 0,4$	D°
3,75	$30,5 \pm 0,5$	D°
4,49	$23,8 \pm 0,2$	D°
4,77	$19,5 \pm 0,5$	D°
5,83	$7,5 \pm 0,5$	D°
6,13	$3,4 \pm 0,4$	D°
6,22	$2,5 \pm 0,5$	D°
7,00	Résidu de colophane persistant à toute température.	
7,30		
7,67		

III. SOLUTION ALCALINE $\frac{3N}{10}$: $y = 1,234$
$z_0 = 9,35$ $y_1 = 0,010$

POIDS de colophane dans 100 grammes du mélange	TEMPÉRATURE de saturation	NATURE du dépôt
z = 0,60	T = 80°,8 ± 0,2	Savon
1,09	76,7 ± 0,3	D°
3,75	59,5 ± 0,4	D°
6,22	43,0 ± 0,8	D°
7,22	34,8 ± 0,8	D°
8,47	24,5 ± 0,5	D°
8,91	21,2 ± 0,4	D°
9,76	Résidu de colophane persistant à toute température.	

IV. SOLUTION ALCALINE $\frac{4N}{10}$: $y = 1,649$
$z_0 = 12,10$ $y_1 = 0,030$

POIDS de colophane dans 100 grammes du mélange	TEMPÉRATURE de saturation	NATURE du dépôt
z = 3,42	T = 79°,8 ± 0,8	Savon
5,28	70,0 ± 0,5	D°
6,55	63,0 ± 0,6	D°
7,66	56,3 ± 0,7	D°
8,52	51,5 ± 0,5	D°
9,37	45,4 ± 0,6	D°
9,55	44,0 ± 1,0	D°
10,78	37,0 ± 0,5	D°
11,09	33,2 ± 0,3	D°
12,24	Résidu de colophane persistant à toute température.	

V. SOLUTION ALCALINE $\frac{5N}{10}$: $y = 2,000$
$z_0 = 14,30$ $y_1 = 0,035$

POIDS de colophane dans 100 grammes du mélange	TEMPÉRATURE de saturation	NATURE du dépôt
z = 8,51	T = 70°,8 ± 0,8	Savon
8,87	69,0 ± 0,8	D°
10,33	61,0 ± 0,1	D°
11,10	56,8 ± 1,2	D°
11,70	52,7 ± 0,7	D°
11,85	52,1 ± 0,9	D°
12,64	47,5 ± 0,5	D°
13,01	43,9 ± 0,9	D°
13,63	40,5 ± 0,1	D°
14,51 15,49 16,60	Résidu de colophane persistant à toute température.	

VI. SOLUTION ALCALINE $\frac{6N}{10}$: $y = 2,358$
$z_0 = 16,25$ $y_1 = 0,021$

POIDS de colophane dans 100 grammes du mélange	TEMPÉRATURE de saturation	NATURE du dépôt
z = 9,51	T = 80°,3 ± 0,5	Savon
10,66	74,5 ± 0,5	D°
12,92	64,2 ± 0,7	D°
13,02	63,7 ± 0,7	D°
13,71	59,3 ± 0,7	D°
14,26	56,8 ± 0,6	D°
14,58	55,0 ± 0,7	D°
15,30	50,5 ± 0,9	D°
15,80	48,1 ± 0,8	D°
15,91	48,7 ± 0,9	D°
16,14	50,6 ± 0,2	D°
16,58 16,77	Résidu de colophane persistant à toute température.	

II. Comme on le voit par ces tableaux, il n'a pu être déterminé de températures de saturation que dans le cas où la solution se trouve en contact avec un dépôt de savon résineux : lorsque la solution se trouve au contact d'un excès de colophane, qu'elle ne peut dissoudre à froid même après une semaine d'agitation continue, cet excès, si faible soit-il, persiste à toute température (c'est-à-dire, en fait, jusque vers 80°, les essais n'ayant pas été poussés plus loin, pour la raison déjà indiquée). La colophane n'est donc pas plus soluble à chaud qu'à froid dans les solutions de savon résineux : sa courbe de solubilité est une droite parallèle à l'axe des températures, droite dont l'ordonnée z_1 dépend essentiellement du titre y de la liqueur alcaline.

On voit de plus, en comparant les valeurs de z qui donnent lieu à un résidu de colophane aux valeurs correspondantes de z_0, que l'ordonnée z_1 de cette droite est sensiblement égale à z_0 ; c'est-à-dire qu'il ne se dissout, dans une lessive alcaline, d'autre colophane que celle qui est nécessaire pour transformer tout l'alcali en savon résineux neutre à la phtaléine. Cette règle ne parait souffrir d'exception que dans le cas des solutions très étendues : pour la soude N/10 ($y = 0,412$), en effet, z_1 paraît voisin de 3,60, sa valeur étant certainement comprise entre 3,52 et 3,72, tandis que z_0 correspond à la valeur un peu inférieure 3,30.

Il résulte enfin de la forme rectiligne de ces courbes de solubilité que, dans l'espace défini par les trois axes rectangulaires OT, Oy, Oz, la surface de solubilité de la colophane dans les solutions de soude caustique est constituée par un cylindre dont les génératrices sont parallèles à OT et dont la section par le plan yOz est la courbe définie par les valeurs correspondantes de y et de z_1. Cette courbe, qui s'écarte assez peu d'une droite, est bien représentée, à part l'exception signalée ci-dessus, par la formule parabolique

$$z_1 = 8,20\,y - 0,525\,y^2,$$

comme le montre le tableau suivant :

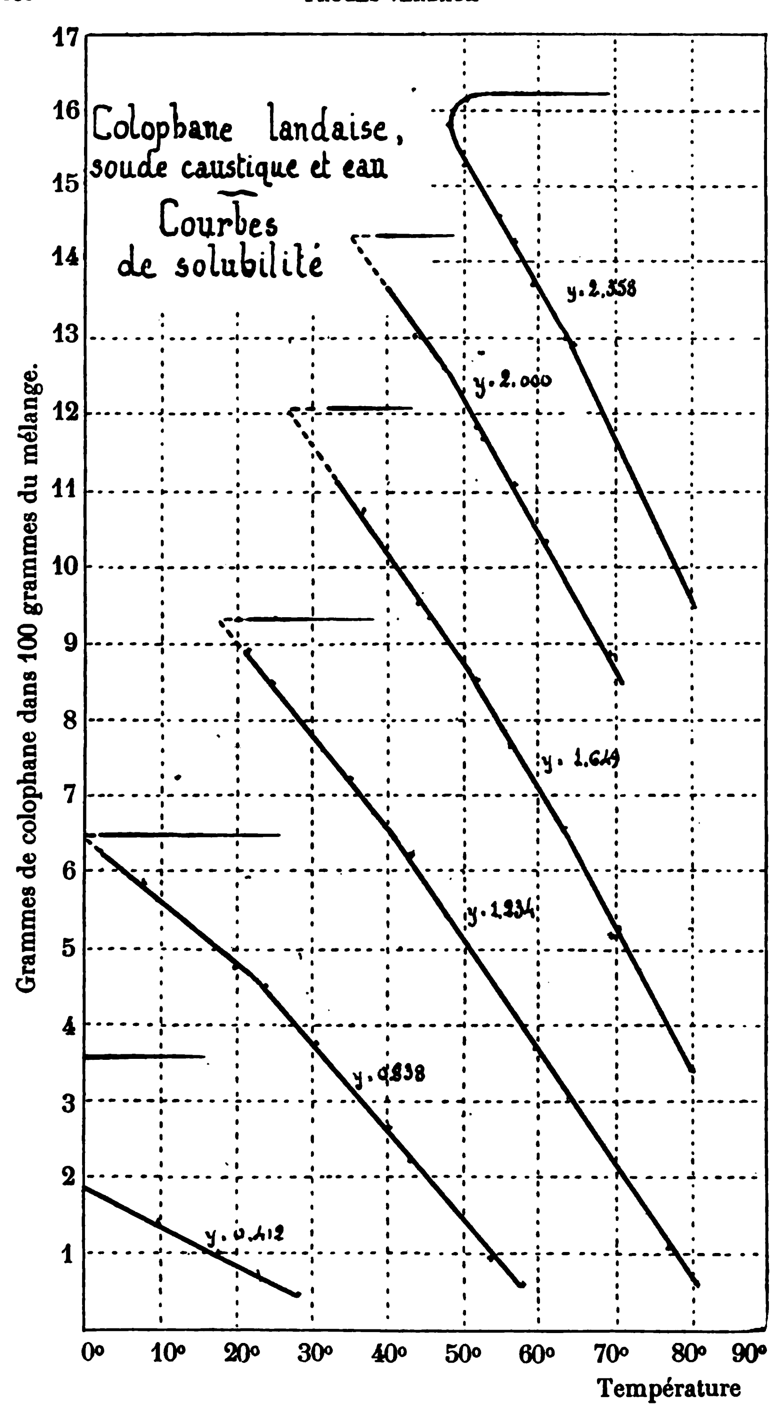
y	z_1 TROUVÉ	z_1 CALCULÉ
0,412	3,60	3,29
0,838	6,50	6,50
1,234	9,35	9,32
1,649	12,10	12,09
2,000	14,30	14,30
2,358	16,25	16,41

III. Déterminons de même la surface de solubilité du savon résineux. Ses sections par des plans parallèles à zOT, correspondant à six valeurs particulières de y, sont fournies par les valeurs correspondantes de z et de T figurant dans les tableaux ci-dessus. Construisons ces six courbes de solubilité dans le plan zOT, où elles se projettent en vraie grandeur. Adjoignons-y les droites, parallèles à OT, d'ordonnée z_1, qui figurent la solubilité de la colophane dans les mêmes solutions. Nous obtenons ainsi le graphique ci-après (p. 106).

On voit par l'examen de ce graphique que les courbes de solubilité du savon résineux diffèrent peu de lignes droites. La variation de z en fonction de T dans chacun des tableaux qui précèdent peut en effet être représentée, au moins en partie, par les équations linéaires suivantes, en regard desquelles nous indiquons les limites de température entre lesquelles chacune de ces équations est applicable, et les écarts limites qu'elle donne entre les valeurs de z calculées et trouvées.

TABLEAU	y	ÉQUATIONS	LIMITES DE TEMPÉRATURE	ÉCARTS LIMITES
I	0,412	$z = 1{,}83 - 0{,}0493\,T$	T = 0° à T = 28°	— 0,04 à + 0,02
II	0,838	$z = 7{,}22 - 0{,}1146\,T$	20 à 58	— 0,03 à + 0,11
III	1,234	$z = 12{,}23 - 0{,}1439\,T$	20 à 81	— 0,18 à + 0,27
IV	1,649	$z = 18{,}29 - 0{,}1863\,T$	50 à 80	— 0,05 à + 0,28
V	2,000	$z = 20{,}15 - 0.1610\,T$	40 à 71	— 0,24 à + 0,13
VI	2,358	$z = 25{,}60 - 0{,}2000\,T$	52 à 81	— 0,04 à + 0,16

La façon dont ces courbes rencontrent les droites, parallèles à OT, qui figurent la solubilité de la colophane, n'a pu être déterminée avec beaucoup de précision, parce qu'il est très difficile d'obtenir un tube scellé correspondant exactement à une composition prévue *a priori*, étant donnée la nécessité de laisser dans ces tubes le moins d'air possible. La sixième courbe ($y = 2{,}358$) fournit néanmoins, à ce point de vue, des indications assez précises : elle dénote l'existence d'une courbe de raccordement entre les deux droites ou quasi-droites. La diminution de solubilité que manifeste cette courbe de raccordement paraît due à la petite quantité d'alcali carbonaté que contient la solution alcaline employée, comme le montrent des expériences encore en cours qui seront publiées ultérieurement : il est vraisemblable qu'avec


Colophane landaise,
soude caustique et eau
Courbes
de solubilité
y. 2,358
y. 2,000
y. 1,614
y. 1,234
y. 0,838
y. 0,412
Grammes de colophane dans 100 grammes du mélange.
Température
0° 10° 20° 30° 40° 50° 60° 70° 80° 90°
1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17

des solutions alcalines complètement exemptes de carbonate, les quasi-droites inclinées qui définissent la solubilité du savon résineux se prolongeraient jusqu'à leur rencontre à angle aigu avec les droites, parallèles à OT, qui représentent la solubilité de la colophane.

D'autre part, il est évident que ces quasi-droites inclinées ne doivent pas être prolongées vers le bas du graphique, jusqu'à leur rencontre avec l'axe des températures : le point de la première courbe, par exemple, dont l'ordonnée z est nulle, correspond à la solution alcaline de concentration $y \doteq 0,412$, sans aucune addition de colophane ; or, cette solution est limpide à toute température supérieure à son point de congélation, lequel est de — 0°,37, d'après les recherches classiques de Raoult. Il est donc nécessaire que la première courbe, lorsqu'on fait tendre z vers zéro, cesse de descendre de gauche à droite, donne lieu à un maximum de température, et longe ensuite l'axe OT dans la direction des températures décroissantes, jusqu'à ce qu'elle l'atteigne à la température de — 0°,37. Étant donné le peu d'intérêt qu'offre, au point de vue pratique, ce maximum de température, et les difficultés que présente sa détermination, nous n'avons pas jugé utile d'en fixer la position exacte ; il est visible d'ailleurs qu'il est très voisin de l'axe des températures (il suffit d'une très faible quantité de colophane pour donner un trouble dans la sonde N/10), et que sa température est comprise entre + 28° et + 35°. Il en sera de même pour les autres courbes ; nous donnons dans le tableau ci-dessous, pour chacune d'elles, la position approximative du maximum, toujours très voisin de l'axe des températures, et la température où la branche inférieure de la courbe vient rencontrer l'axe OT, température qui a été calculée au moyen des données de Raoult.

y	TEMPÉRATURE DU MAXIMUM	POINT DE CONGÉLATION
0,412	De + 28° à + 35°	— 0°,37
0,838	De + 58° à + 63°	— 0,76
1,234	De + 81° à + 85°	— 1,12
1,649	?	— 1,49
2,000	?	— 1,81
2,358	?	— 2,14

En résumé, l'ensemble des courbes relatives à chaque valeur y du titre de la liqueur alcaline affecte à peu près la forme d'un Z renversé (Ƨ), dont la branche inférieure serait presque confondue avec l'axe OT.

Sur la règle de Kummer;

Par M. H. PADÉ.

Kummer a fait connaître (*J. de Crelle,* XIII, p. 171, 1835), un critère qui permet de décider, dans certains cas, de la convergence ou de la divergence d'une série à termes positifs $a_0 + a_1 + a_2 + \ldots$

La première partie de ce critère consiste en ce que la série proposée est convergente quand il existe une suite illimitée de nombres positifs P_n tels que l'on ait $\lim_{n=\infty} P_n a_n = 0$, et, à partir d'une certaine valeur de n,

$$P_n \frac{a_n}{a_{n+1}} - P_{n+1} > \alpha > 0,$$

α désignant un nombre indépendant de n.

On serait aisément porté à s'exagérer le degré de généralité de cette règle, en raison de l'indétermination très grande qu'elle semble laisser dans le choix des nombres P_n. En fait, elle n'est qu'une modification du critère général, appliqué depuis Gauss, qui se déduit du principe de la comparaison des séries et qui peut être énoncé ainsi : une série à termes positifs est convergente lorsque, c_n étant le terme général d'une série convergente, on a, à partir d'une certaine valeur de n,

$$(1) \qquad \frac{a_n}{c_n} < A,$$

A étant une constante positive quelconque; elle ne peut donner rien de plus que ce que donne ce critère lui-même. C'est ce que montre bien la démonstration suivante:

Soit R_n un nombre qui tend, en décroissant, vers une limite quelconque ω quand n grandit indéfiniment; la différence

$$(2) \qquad c_n = R_{n-1} - R_n$$

est alors le terme général d'une série à termes positifs convergente. Il est évident que, réciproquement, le terme général d'une telle série peut toujours être mis sous cette forme, car il suffira, pour y parvenir, de prendre R_n égal à la somme du reste de la série arrêtée au terme a_n et de ω.

L'inégalité (1) devient alors

$$(3) \qquad \frac{R_{n-1} - R_n}{a_n} > \frac{1}{A}.$$

Prenons $R_n = P_n a_n$, en sorte que P_n est un nombre qui est seulement assujetti à cette condition que $P_n a_n$ tende, en décroissant constamment, vers une limite, quand n grandit indéfiniment. La condition de convergence (3) devient alors, en remplaçant $\frac{1}{A}$ par α:

$$P_{n-1}\frac{a_{n-1}}{a_n} - P_n > \alpha > 0.$$

Cette condition de convergence suffit d'ailleurs à elle seule, si l'on suppose que P_n soit un nombre positif, car on en tire

$$P_n a_n < P_{n-1} a_{n-1},$$

ce qui montre que le nombre positif $P_n\, a_n$ est décroissant et tend, par suite, vers une limite quand n grandit indéfiniment.

La règle de Kummer se trouve ainsi établie et l'on voit, de plus, que la condition $\lim_{n=\infty} P_n\, a_n = 0$ qu'elle comporte, est superflue.

Sur la formule du prismatoïde;

Par M. BARBARIN.

La formule de Simpson,

$$(1) \qquad V = \frac{h}{6}(B + B' + 4B''),$$

exige pour le calcul du volume du prismatoïde la connaissance de trois aires, les bases B, B' et la section à mi-hauteur B''. A la vérité, dans un grand nombre de cas particuliers, par exemple quand une section S perpendiculaire à h est fonction du second degré de la

distance, B' s'exprime, mais d'une façon irrationnelle, au moyen de B et B' par

$$B' = \frac{B + B'}{4} + K \pm \sqrt{\frac{BB'}{4} - 2K\frac{B + B'}{4} + K^2},$$

K étant une certaine constante ; donc V est une irrationnelle du second degré de B et B'.

En prenant à la place des bases B et B' des sections convenables d'aires S_1 et S_2 accompagnées de coefficients respectifs α_1 et α_2, on peut substituer à la formule de Simpson une formule plus simple,

$$V = h(\alpha_1 S_1 + \alpha_2 S_2), \tag{2}$$

qui a l'avantage d'être rationnelle et de se prêter aisément aux applications. Un cas particulier de la formule (2) est exposé dans le récent ouvrage de M. George Bruce Halsted, *Rational Geometry*, que j'ai analysé au *Bulletin des Sciences mathématiques* (1907, p. 317). Le principe est celui-ci : tout prismatoïde renfermé entre deux plans parallèles de distance h est une somme de tétraèdres ayant un sommet sur un des plans et trois sur l'autre, ou deux sommets sur chaque plan. Soient $x_1 = \lambda_1 h$, $x_2 = \lambda_2 h$ les distances des plans des sections S_1 et S_2 à l'extrémité de la hauteur choisie comme origine, il faut lier λ_1 et λ_2 par l'équation

$$\lambda_1\lambda_2 - \frac{1}{2}(\lambda_1 + \lambda_2) + \frac{1}{3} = 0 \tag{3}$$

prendre

$$\alpha_1 = \frac{\frac{1}{2} - \lambda_2}{\lambda_1 - \lambda_2}, \quad \alpha_2 = \frac{\frac{1}{2} - \lambda_1}{\lambda_2 - \lambda_1},$$

ce qui donne en définitive la formule cherchée

$$V = \frac{h}{4(3\lambda_1^2 - 3\lambda_1 + 1)}[S_1 + 3(2\lambda_1 - 1)^2 S_2] \tag{4}$$

exprimée au moyen du seul paramètre variable λ_1. Quand λ_1 varie de $\frac{2}{3}$ à 1, λ_2 varie de zéro à $\frac{1}{3}$, et c'est précisément pour $\lambda_1 = 1$ et $\lambda_2 = \frac{1}{3}$ que l'on retrouve la formule particulière

$$V = \frac{h}{4}(B + 3S)$$

de Halsted. S est alors la section menée parallèlement à la base B et aux $\frac{2}{3}$ de la hauteur à partir de cette base.

Les migrations des parasites

(1re CONFÉRENCE);

Par M. Ch. PÉREZ.

Séance du 4 juin 1908.

PRÉSIDENCE DE M. BOULOUCH

Les vins rouges girondins de 1907;

Par le Dr P. CARLES.

Les personnes qui fréquentent les congrès viticoles ou qui en lisent les comptes rendus, ont pu être frappées par ce fait : c'est que depuis quelques années les chimistes œnologues demandent qu'on analyse tous les ans les vins des principales contrées de France, afin d'avoir une base d'appréciation lorsqu'ils ont à déterminer la pureté d'un vin de telle année et de telle région.

Le travail que nous avons fait dans ce sens déjà plusieurs fois pour les vins rouges de la Gironde, nous semble répondre à ce vœux. Celui de cette année apporte lui-même plus d'intérêt peut-être que les précédents, en ce sens qu'il met en parallèle la constitution des 1906 et 1907; récoltes dissemblables.

Appréciation chimique. — En 1907, comme les années précédentes, un certain nombre de propriétaires viticulteurs girondins nous ont apporté des échantillons de leurs vins rouges nouveaux pour en avoir l'analyse générale. Cette analyse leur permet de connaître les côtés forts et faibles de leurs vins. Elle a pour eux l'avantage, déjà apprécié, de faciliter, d'enlever parfois la vente de leur récolte en primeur, surtout à l'étranger; et, dans le cas de mévente, de préciser les soins spéciaux que réclament les points faibles du vin. Il y a même

des crus qu'à cause de cela on soumet à notre examen à plusieurs reprises.

Ces analyses n'ont lieu, de façon générale, qu'à partir du troisième mois, dès la séparation des grosses lies par les froids précoces. A partir de ce moment, elles permettent de compléter l'avis des dégustateurs, de le préciser par des chiffres, parfois même de le modifier; car si la dégustation et la chimie œnologique se complètent, elles sont toutes deux faillibles dans leurs appréciations.

Or, voici nos résultats *(Voir les tableaux ci-contre) :*

Interprétation des résultats. — *Degré alcoolique.* — Il est en moyenne générale de 9,97 ou bien de 10 en nombre rond, en retard de deux unités sur le degré moyen des 1906 qui, lui, était de 12 ou en réalité de 11,95. Cette différence est surtout sensible sur les vins qui ont été vendangés après le 5 ou le 6 octobre. A cette époque les pluies, bienfaisantes par leur intermittence jusque-là, deviennent nuisibles par leur continuité et leur abondance.

Extrait réduit. — C'est l'extrait sec brut obtenu à 100 degrés dont on a séparé conventionnellement le poids du sucre supérieur à 1 gramme par litre. Cet extrait est, cette année, de 21 grammes 50 par litre, alors qu'il était l'année avant de 26,75, soit une différence de 5,25. Cet écart tient en grande partie à la dilution naturelle qu'a subie, par la sève, le jus du raisin sous l'influence tardive des pluies. Mais qu'on n'oublie pas que nous avons cependant des maxima de 28,50 attribuables non seulement à l'opportunité du moment des vendanges, mais aussi à l'ensemble des soins intelligents donnés par certains viticulteurs autant à la vinification en cuve qu'à leur vignoble.

Sucre réducteur ou de fruit. — On en trouve par litre 1,46 au lieu de 2,35 dans les 1906 à la même époque. Au moment où nous écrivons, ce sucre a à peu près disparu, tandis qu'une part persiste dans quelques rares 1906. Cette persistance tient non seulement à la constitution générale dissemblable des deux récoltes, mais surtout au degré alcoolique des 1906, degré assez élevé pour rendre le ferment alcoolique très paresseux. Il y a aussi une autre cause qu'il est bon ici de mettre en relief, car on l'a bien des fois mise inopportunément en œuvre pour les 1906. Cette cause, la voici :

Quand on constate qu'un vin de plus de six mois est en fermenta-

	MARGAUX	MARGAUX	MARGAUX	MARGAUX	MARGAUX	MARGAUX	MARGAUX	MARGAUX	MARGAUX	MARGAUX	MÉDOC	MÉDOC	PAUILLAC	LESPARRE	BLANQUEFORT	VENSAC
Densité	996	995	996,5	994	995	994,5	994,5	994	994	996	995	994	994	995	994	995
Degré alcoolique	10,40	9,75	9,25	10,25	10,20	10,75	10,50	10,75	10,75	10,10	9,70	10,10	9,90	10,00	10,70	9,30
Alcool en poids (gr. par litre)	82,70	77,50	73,50	81,60	81,10	85,50	83,50	85,40	85,50	80,30	77,10	80,30	78,70	79,50	85,10	78,10
Extrait sec à 100°	23,25	20,50	21,45	22,50	25,00	23,50	22,50	24,00	24,50	27,70	20,75	24,40	21,00	20,50	21,25	21,00
» réduit	23,00	19,60	21,10	21,90	24,10	23,30	22,23	23,70	23,40	27,00	20,75	24,40	20,00	20,00	19,95	20,00
» Houdart	22,80	20,10	20,60	20,50	22,50	21,60	21.60	22,10	23,20	25,50	19,80	22,90	21,10	20,80	21,10	20,63
Sucre réducteur	1,25	1,90	1,35	1,60	1,90	1,20	1,27	1,30	2,10	1,70	0,70	0,95	2,01	1,50	2,30	1,37
Sulfate de potasse	0,32	0,30	0,30	0,31	0,40	0,31	0,42	0,40	0,42	0,57	0,54	0,58	0,42	0,41	0,39	0,46
Rapport $\frac{\text{alcool}}{\text{extrait}}$	3,59	3,95	3,53	3,75	3,36	3,36	3,76	3,60	3,65	2,97	3,76	3,29	3,93	3,97	4,20	3,56
Acidité totale en SO^4H^2	3,28	3,78	3,78	3,64	3,52	3,64	3,80	4,02	3,78	4,10	4,10	4,31	3,83	3,70	3,32	5,13
Acides volatils »	0,90	0,61	0,72	0,54	0,57	0,63	0,45	0,65	0,61	0,59	0,63	0,97	0.52	0,78	0,50	0,73
Sommes alcool et acide	13,68	13,53	13,03	13,89	13,72	14,39	14,30	14,77	14,53	14,20	13,80	14,41	13,73	13,70	14,02	14,43
Tartre corresp[t] à la potasse totale	5,40	5,60	6,62	2,72	5,38	5,74	5,18	4,75	6,02	6,48	4,66	5,37	4,57	5,55	5,04	4,93
» » à l'acide tartr. total	4,60	4,14	3,66	3,52	3,58	3,30	2,92	3,25	3,50	3,57	2,55	2,47	3,16	2,55	3,81	2,53
Acide tartrique libre	0,00	0,00	0,00	0,61	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Cendres	3,00	3,00	2,40	2,50	2,50	2,75	3,00	2,25	2,50	2,90	2,10	1,95	2,50	2,10	2,75	2,50
Mannite	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Déviation saccharimétrique	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	−0,50	−0,50	−0,50	−0,40	0,00	0,00	0,00	0,00	−3/4	−0,50
Couleur	stable	stable	stable	cas. bleue	stable	stable	stable	stable	stable	st. tr. bel.	stable	stable	stable	naturelle	stable	stable
Examen microscopique	favorable	favorable	assez fav.	favorable	favorable	tr. favor.	favorable	favorable	favorable	passable	favorable	favorable	favorable	passable	favorable	défavor.
Œnotanin	1.40	?	?	?	?	1,45	1,47	1,43	?	?	?	?	1,38	?	?	?

	BOURG	BLAYE	BLAYE	LIBOURNE	LUSSAC	St-ÉMILION	St-ÉMILION	AMBARÈS GRAVES	AMBARÈS GRAVES	COTES BASSENS	St-ÉTIENNE-DE-LISSE	RUCH	BARSAC	PALUS St-MÉDARD-D'EYRANS	LÉOGNAN	GIRONDE
Densité	996	996	993	994	996	993	998	996	994	996	994	994	995,5	996	994,5	995
Degré alcoolique	10,00	8,90	9,75	10,40	9,10	10,70	9,70	9,10	9,50	9,60	11,40	10,10	9,40	8,90	9,80	9,70
Alcool en poids (gr. par litre)	79,50	70,70	77,50	82,70	72,30	85,10	77,10	72,30	75,50	76,30	90,60	80,30	74,70	70,70	77,90	77,10
Extrait sec à 100°	22,60	21,50	16,20	19,80	21,90	23,50	30,00	19,80	18,30	21,90	22,60	21,00	19,25	21,25	21,00	20,75
» réduit	21,70	21,50	16,10	19,20	20,00	22,30	28,50	19,80	17,90	21,70	22,00	21,00	19,00	21,25	20,40	20,75
» Houdart	22,70	20,75	16,20	18,75	21,60	21,20	29,50	20,50	18,00	20,80	20,40	20,90	18,90	20,50	19,20	19,80
Sucre réducteur	1,90	1,40	1,10	1,60	1,30	2,20	2,50	0,90	1,40	1,20	1,60	0,98	1,25	0,95	1,60	0,50
Sulfate de potasse	0,32	0,46	0,35	0,41	0,49	0,31	0,32	0,42	0,60	0,41	0,34	0,39	0,43	0,42	0,45	0,54
Rapport $\frac{\text{alcool}}{\text{extrait}}$	3,20	3,35	4,81	4,30	3,35	3,81	2,07	3,70	4,31	3,51	4,11	3,82	3,93	3,32	3,81	3,76
Acidité totale en SO^4H^2	3,64	4,90	4,02	3,87	3,51	3,95	4,05	5,17	3,87	4,55	4,12	4,26	4,10	4,50	3,64	4,10
Acides volatils »	0,57	0,75	0,50	0,61	0,54	0,74	0,71	0,91	0,68	0,70	0,45	0,57	0,72	0,63	0,44	0,68
Sommes alcool et acide	13,64	13,80	13,77	14,27	12,61	14,65	13,75	14,27	13,37	14,15	15,52	14,36	13,50	13,40	13,44	13,80
Tartre corresp[t] à la potasse totale	5,46	4,28	4,04	3,76	6,25	5,84	5,10	3,95	4,52	5,40	4,16	3,92	3,86	4,20	5,04	4,66
» » à l'acide tartr. total	3,16	3,25	3,67	2,11	1,92	4,19	4,25	3,42	4,28	3,85	3,76	3,23	2,78	4,19	2,70	2,55
Acide tartrique libre	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Cendres	2,50	2,20	1,75	2,00	2,80	2,60	2,95	2,05	2,25	2,75	2,00	2,05	2,00	2,40	2,25	2,10
Mannite	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Déviation saccharimétrique	0,00	0,00	0,00	0,00	−0,30	0,00	0,00	0,00	0,00	−0,50	0,00	0,00	0,00	0,00	−0,50	0,00
Couleur	cas bleue.	stable	stable	stable	stable	stable	stable	cassable	naturelle	cas. bleue	stable	stable	naturelle	naturelle	stable	stable
Examen microscopique	favorable	favorable	favorable	favorable	défavor.	passable	favorable	favorable	favorable	favorable	favorable	favorable	favorable	favorable	favorable	favorable
Œnotanin	1,36	?	?	?	?	?	?	?	?	?	?	?	?	?	?	?

tion sourde et ne présente pas au goût une douceur sensible, on le mèche plus ou moins et si, au bout de quelques jours, tout est revenu dans l'ordre, on se félicite du résultat, on considère que la fermentation est sans retour et on ne surveille plus le vin, du moins de près.

C'est ce que bien des détenteurs des 1906 ont fait au printemps dernier et ce qui a entraîné beaucoup de déboires. Voici comment :

Un vin peut contenir, selon sa constitution, de 5 à 8 grammes de sucre par litre, sans que sa présence soit bien sensible à la dégustation. Le sort de ce sucre dans un vin rouge de degré ordinaire est de disparaître par fermentation alcoolique. Si, lorsque cette fermentation s'établit lentement, on mèche ce vin, on amoindrit sans doute l'énergie des levures et autres ferments qu'il contient toujours, mais on ne les tue pas. Avec le temps, au contraire, l'acide sulfureux disparaît fatalement, les levures et ferments divers reprennent leur force, le mycoderme de l'acescence va sur ce point beaucoup plus vite que les autres à cause de son siège en surface et le vin se pique avant même de refermenter.

Au lieu de cela, on aurait dû favoriser la fermentation du sucre *dès le début* (1) et n'avoir recours à l'acide sulfureux que lorsque la chimie eut affirmé que le sucre était nettement tombé au-dessous de 2 grammes.

Avec les 1907, on est sûr de n'avoir pas ce genre de déboires.

Sulfate de potasse. — Il reste cette année dans la même moyenne que précédemment, soit 0,35 au lieu de 0,38. C'est d'ailleurs le taux, on pourrait dire officiel, des vins rouges girondins non encore touchés par l'acide sulfureux. Mais après les soutirages de mars, cette proportion s'élève un peu et toujours proportionnellement au nombre et à l'intensité des méchages.

(1) Voici un moyen aussi simple qu'efficace de favoriser et de hâter cette fermentation quand elle commence à se manifester : on fait dans la barrique un creux de quinze litres environ, on la bonde et on l'agite très vivement. Dans ce but, deux hommes se la renvoient l'un à l'autre en la faisant rouler ; d'autres préfèrent la balancer dans le sens de son axe, comme s'ils voulaient la rincer à la chaîne. On peut encore sans bouger le fût fouetter le contenu vivement.

Cette opération agit en donnant de la vitalité au ferment en aérant le vin et aussi en faisant dégager le gaz carbonique. Ceci on le constate, en ouvrant la bonde après le roulis ou le tangage. L'opération doit être faite deux fois par jour. On cesse dès que l'acide carbonique ne se dégage plus.

Rapport alcool-extrait. — Ce rapport doit son importance à ce qu'il constitue un des facteurs principaux propres à déceler le vinage direct ou même indirect. Indirect vise le sucrage à la cuve. Le Comité des arts et manufactures à fixé sa limite à 4,50 et par tolérance 4,60. L'an dernier, nous constations que ce nombre avait été dépassé dans le vin d'une île de la Garonne. Cette année, nous le trouvons encore plus élevé dans un petit vin de palus. On lira, en effet, 4,81 comme maxima dans notre tableau.

Acidité totale. — Exprimée selon l'usage français, en acide sulfurique, elle est de 4,00 cette année, alors que l'an dernier elle atteignait 1/4 de gramme de plus, soit 4,28 en moyenne. Il y aura là de quoi surprendre les dégustateurs. Cette dissimulation de l'acidité dans les 1906 tient à l'abondance de l'ensemble des matières qui composent l'extrait sec et même à l'élévation du degré alcoolique, tandis que dans les vins nouveaux cette acidité est plus franche, plus nue. C'est ce sentiment qu'on traduit en disant que ces vins ont plus de fraîcheur.

Acides volatils. — Même moyenne que pour les 1906, mais plus d'uniformité dans les doses individuelles. Ceci tient à ce que tous les moûts à la cuve avaient plus d'acidité initiale que ceux de l'année auparavant. La faiblesse de dose de ces acides est d'autant plus agréable à constater qu'on était autorisé à s'attendre à des nombres plus élevés, du moins pour beaucoup de vins. Or, on sait aujourd'hui que moins un vin nouveau renferme d'acides volatils et plus on l'estime à l'étranger comme de garde aisée et de valeur à venir. Cette assertion n'est pas sans fondement, car il est avéré que les acides volatils sont engendrés par les microbes pathogènes du vin.

Somme acide-alcool. — Cette somme est un des arguments les plus précis pour dénoncer le mouillage lorsqu'elle est trop faible. Les 12,61 inscrits à notre minima représentent sur ce point l'extrême limite; quant à la moyenne, d'ailleurs satisfaisante, elle offre deux degrés d'écart avec les 1906. Ce sont juste les deux degrés d'alcool que ces derniers ont en plus.

Acide tartrique libre. — Un seul vin, et non des moindres dans la hiérarchie girondine, a présenté un petit excès d'acide tartrique libre. Cela tient à ce que la vendange originaire a été récoltée, pour une

cause quelconque, dans un état de maturité incomplète. Nous reviendrons ailleurs sur cette question spéciale. Ce ne sera pas inutile à cause de la loi des fraudes.

Mannite. — Substance hygiéniquement innocente, mais qui a été pendant quelque temps la terreur des viticulteurs et négociants. Son intérêt vinicole principal repose sur ce qu'elle dénonce des vices de vinification à la cuve. La nature des raisins non surmûris et l'abaissement de température survenu durant les vendanges faisaient pressentir qu'on n'en trouverait pas dans les 1907. Il n'y en a nulle part, en effet.

Examen microscopique. — Pratiqué vers la fin de l'hiver, il a montré que le cinquième environ des vins nouveaux étaient fâcheusement surchargés de germes pathogènes. Mais nous avons eu plus haut la preuve que tous ces microorganismes sont restés en léthargie constamment, car leur action a été nulle sur la dose des acides volatils. Les examens supplémentaires pratiqués après les soutirages de printemps nous ont marqué que la généralité de ces microbes sont restés dans les lies. C'était utile et opportun.

Couleur. — Elle n'a pas l'intensité de celle des 1906, mais elle possède parfois plus de vivacité. Au début les casses bleues et jaunes n'étaient pas très rares dans les vins tardivement vendangés; mais avec les traitements licites bien connus, le mal a pu être aisément jugulé. Quelques crus y ont perdu un peu de leur rubis, mais ce qui reste est bien fixe et suffisant.

Tanin. — Comme la couleur, le tanin ne se forme que tardivement avec l'intensité de la lumière solaire, de la chaleur et même de la sécheresse. Voilà pourquoi nous en avons dosé 4,12 en moyenne dans les 1906 et 1,40 en moyenne seulement dans les 1907. Cette différence est fort notable et une des causes principales de la dissemblance des vins de deux années consécutives.

Résumé et conclusions. — Les vins rouges girondins de 1907 sont de constitution chimique moyenne. Si, dans les premiers mois de leur existence, on a été autorisé à avoir quelque inquiétude sur leur valeur et leur tenue, on ne l'est plus aujourd'hui. Malgré la légère différence qui existe entre ceux du commencement et de la fin des vendanges, l'ensemble est en situation de se bien conserver, et s'ils ne paraissent

pas appelés à former une récolte de grande année, ils auront du moins l'avantage d'être vite en situation de faire figure sur les tables bien servies.

Voici le résumé de tous ces tableaux. Nous l'avons mis en regard de celui de l'analyse des 1906.

	1907			1906		
	Plus haut.	Plus bas.	Moyenne générale.	Plus haut.	Plus bas.	Moyenne générale.
Densité	998	993	994,9	997	992,5	994,8
Degré alcoolique	11,4	8,9	9,97	13,2	10,5	11,95
Alcool en poids	90,60	70,70	79,26	104,90	83,5	95,00
Extrait brut à 100°	30,00	16,20	22,03	37,50	22,50	28,40
» réduit	28,50	16,10	21,49	34,00	18,90	26,75
» densimétrique	29,50	16,20	21,12	»	»	»
Sucre réducteur	2,50	0,50	1,46	6,60	0,70	2,35
Sulfate de potasse	0,57	0,30	0,35	0,45	0,30	0,38
Rapport $\frac{\text{alcool}}{\text{extrait}}$	4,81	2,07	3,67	4,50	2,99	3,59
Acidité totale	5,17	3,28	4,00	5,44	3,57	4,28
Acides volatils	0,97	0,44	0,64	1,02	0,18	0,65
Sommes acide-alcool	15,52	12,61	13,95	18,21	14,38	16,22
Tartre correspondant à la potasse totale	6,62	2,72	4,95	?	?	?
» » à l'acide tartrique total	4,60	2,11	3,32	3,78	1,40	2,92
Acide tartrique libre	0,61	0,61	0,61	0,00	0,00	0,00
Cendres	3,00	1,75	2,41	3,10	1,75	2,52
Mannite	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Déviation saccharimétrique	−0,75	−0,30	−0,14	»	»	»
Microscope	favorable	défavor.	assez fav.	excellent	mauvais	favorable
Couleur	très belle	cassable.	belle	très belle	belle	très belle
Tanin	1,47	1,38	1,40	4,90 (1)	3,25	4,12

(1) Les 1906 qui parviennent à des doses pareilles de tanin ne vieilliront dans la bonne acception du mot qu'en perdant une bonne partie de ce tanin au moyen de soutirages et de collages répétés.

Sur la saponification de la colophane; III. Isothermes.

Par MM. VÈZES et SANS.

I. Du graphique antérieurement donné [1], où se trouvent figurées les courbes de solubilité de la colophane landaise (échantillon de nuance M) et du savon résineux sodique dans diverses solutions étendues de soude caustique, il est facile de déduire l'isotherme des deux surfaces de solubilité correspondantes, c'est-à-dire leur section par des plans parallèles à YOZ et correspondant chacun à une température déterminée. Chaque courbe de solubilité, correspondant à une valeur déterminée y du titre alcalimétrique, fournit en effet trois points de chaque isotherme, l'un correspondant à l'équilibre avec la colophane, les deux autres à l'équilibre avec le savon résineux. Il est aisé de déterminer les coordonnées de ces points dans le plan YOZ ou dans des plans parallèles: leur commune abscisse est la valeur de y correspondant à la courbe de solubilité considérée, et leurs ordonnées sont celles des points où cette courbe rencontre la verticale correspondant à la température de l'isotherme à construire. L'ordonnée z_1 du premier de ces points sera, comme on l'a déjà vu, indépendante de la température (au moins entre 0° et 80°), et, par suite, les diverses isothermes de la surface de solubilité de la colophane se projetteront sur le plan YOZ suivant une courbe unique: c'est l'arc de parabole, différant peu d'une droite, dont nous avons donné plus haut [1] l'équation et les principaux points. Le second point est donné par les branches inclinées, quasi rectilignes, des courbes de solubilité; nous n'avons pas tenu compte ici des courbes de raccordement qui relient ces branches inclinées aux branches horizontales supérieures, ce qui revient à supposer l'alcali employé complètement exempt de carbonate. Enfin, le troisième point est très voisin de l'axe OT, et son ordonnée z_2, très voisine de zéro, dépend vraisemblablement très peu de la température, de sorte que les branches correspondantes des différentes isothermes paraissent se

[1] *Procès-verbaux de la Société des Sciences physiques et naturelles de Bordeaux*, séance du 14 mai 1908.

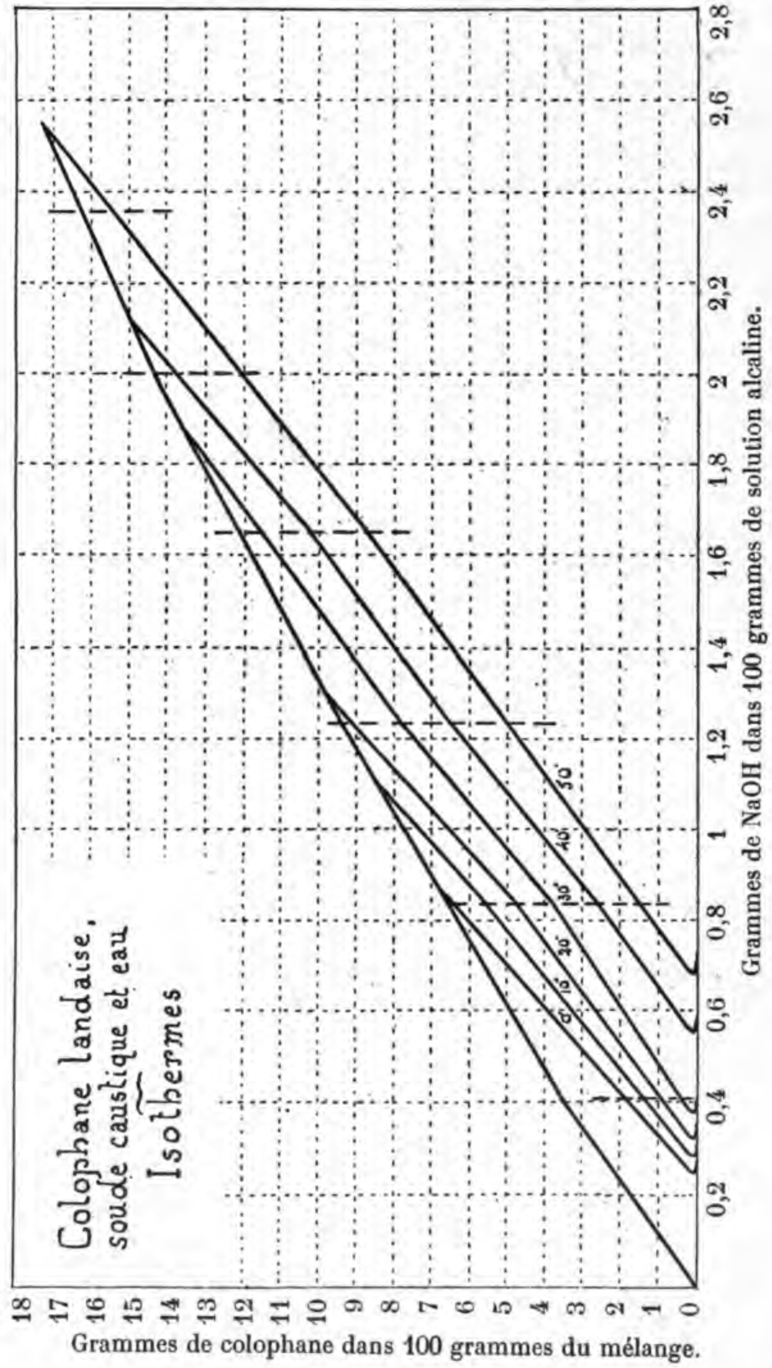
confondre entre elles et avec l'axe OY, qu'elles longent jusqu'au point correspondant à la solution saturée de soude caustique : ce point, qui est fourni par les recherches de Pickering (*Chem. Soc.*, t. LXIII, p. 890), correspond, pour les isothermes de 0°, 10°, 20°, 30°, 40° et 50°, aux valeurs de y ci-après, en regard desquels nous indiquons la formule de l'hydrate alcalin par rapport auquel la solution se trouve saturée :

ISOTHERME	CONCENTRATION EN NaOH de la solution saturée	HYDRATE DÉPOSÉ
T = 0°	$y = 29{,}5$	$NaOH.4H^2O$
10°	34,0	$NaOH.3{,}5H^2O$
20°	52,3	$NaOH.H^2O$
30°	54,3	D°
40°	56,4	D°
50°	59,1	D°

Voici les données, déduites du graphique des courbes de solubilité, qui définissent les isothermes de 0°, 10°, 20°, 30°, 40°, 50°.

y	ISOTHERME de la surface de solubilité de la colophane	ISOTHERMES DE LA SURFACE DE SOLUBILITÉ DU SAVON RÉSINEUX						
		0°	10°	20°	30°	40°	50°	Branche inférieure
0,412	$z_1 = 3{,}60$	$z = 1{,}83$	$z = 1{,}35$	$z = 0{,}85$	$z = 0{,}38$	»	»	$z_2 =$
0,838	6,50	6,45	5,60	4,78	3,76	$z = 2{,}60$	$z = 1{,}50$	Valeurs
1,234	9,35	»	»	9,10	7,79	6,53	5,10	très
1,649	12,10	»	»	»	11,50	10,14	8,75	voisines
2,000	14,30	»	»	»	»	13,70	12,20	de
2.358	16,25	»	»	»	»	»	15,35	zéro

Ces données se trouvent résumées dans le graphique ci-contre : en ce graphique, un point quelconque représente un mélange de colophane, soude et eau de composition déterminée, son ordonnée z


Colophane landaise,
soude caustique et eau
Isothermes
0°
10°
20°
30°
40°
50°
Grammes de NaOH dans 100 grammes de solution alcaline.
0,2
0,4
0,6
0,8
1
1,2
1,4
1,6
1,8
2
2,2
2,4
2,6
2,8
Grammes de colophane dans 100 grammes du mélange.
0
1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18

donnant la proportion centésimale de colophane qu'il contient, tandis que son abscisse y représente la proportion centésimale de soude NaOH que contenait la liqueur alcaline qui a servi à le former. Ce mélange sera en équilibre à l'état de solution limpide, à une température donnée, si son point figuratif se trouve à l'intérieur de l'angle aigu formé par les deux branches de l'isotherme relative à cette température. La région située à gauche et au-dessus de cet angle aigu correspond aux mélanges qui, à cette température, ne sont en équilibre qu'à l'état hétérogène constitué par un dépôt de colophane et une solution de savon résineux dont la composition est représentée par un point de la branche supérieure de l'isotherme. La région située à droite et au-dessous du même angle aigu (exception faite pour les points situés sur l'axe Oy ou dans son voisinage immédiat) correspond aux mélanges qui, à la même température, ne sont en équilibre qu'à l'état hétérogène constitué par un dépôt de savon résineux et une solution dont la composition est représentée par un point de la branche moyenne de l'isotherme.

Sur la saponification de la colophane. IV. Cas de la colophane américaine;

Par MM. VÈZES et SANS.

I. L'étude de la colophane d'Amérique, au point de vue de sa saponification par les solutions de soude caustique donne lieu aux mêmes difficultés que celle de la colophane landaise : l'influence de l'oxygène de l'air, celle des températures élevées s'y manifestent de la même façon et imposent au mode opératoire adopté les mêmes restrictions et des précautions identiques.

En ce qui concerne l'oxygène de l'air et son influence sur la colophane sèche, voici les résultats de deux séries de mesures de la température de saturation, effectuées au moyen de deux solutions alcalines de composition à peu près identique, et de deux échantillons de colophane provenant d'un même bloc, mais dont l'un A avait été pulvérisé deux mois environ avant l'emploi et conservé depuis lors dans un col droit bouché à l'émeri et à moitié rempli d'air, tandis

que l'autre B n'a été pulvérisé que quelques heures avant la confection des tubes (1).

SOLUTION ALCALINE $\frac{5N}{10}$: $y = 2,03$ COLOPHANE A $y_1 = 0,03$	
POIDS de colophane dans 100 grammes du mélange	TEMPÉRATURE de saturation
$z = 6,13$	$T = 69^{\circ},0 \pm 0,6$
8,26	$60,7 \pm 0,7$
10,18	$50,8 \pm 0,8$
12,03	$40,0 \pm 0,5$
13,47	$32,3 \pm 0,7$

SOLUTION ALCALINE $\frac{5N}{10}$: $y = 2,01$ COLOPHANE B $y_1 = 0,04$	
POIDS de colophane dans 100 grammes du mélange	TEMPÉRATURE de saturation
$z = 7,12$	$T = 72^{\circ},7 \pm 0,7$
8,78	$64,9 \pm 0,8$
10,44	$55,3 \pm 0,7$
11,00	$52,6 \pm 1,0$
11,20	$51,3 \pm 0,9$
13,70	$37,5 \pm 0,5$

On voit, en comparant les nombres des deux tableaux ci-dessus, et mieux encore en construisant les courbes qui les résument, que l'oxydation subie par la colophane A, pendant son séjour prolongé à l'air, a eu pour effet d'abaisser sa température de saturation de quantités variant entre 5° et 10°. Cette variation est sensiblement plus faible que celle que nous avons observée, dans des circonstances analogues, pour la colophane landaise ; mais il faut observer que les échantillons employés dans les deux cas différaient sensiblement par leur couleur, l'échantillon landais correspondant à la nuance M, tandis que l'échantillon américain correspondait à la nuance plus foncée G de l'échelle américaine usuelle, de sorte que l'échantillon américain, primitivement plus oxydé, devait avoir par cela même une vitesse d'oxydation plus faible que l'échantillon landais. Quoi qu'il en soit, l'influence de l'oxydation ayant été mise en évidence par cette comparaison, nous avons appliqué à l'étude de la saponification de la colophane d'Amé-

(1) Les notations employées dans ces tableaux comme dans les suivants sont celles qui ont été définies dans notre communication du 14 mai 1908 : T est la température de saturation, y le poids de soude pure NaOH contenu dans 100 grammes de la solution alcaline employée à faire les mélanges, y_1 la portion de ce poids d'alcali qui s'y trouve à l'état carbonaté, z le poids de colophane contenu dans 100 grammes du mélange, et z_0 le poids de colophane qui donne, avec $100 - z_0$ grammes de cette liqueur alcaline, une solution neutre à la phénol-phtaléine.

rique les mêmes précautions que pour celle de la colophane landaise : ne pulvériser la colophane qu'au moment de l'introduire dans les tubes, confectionner ceux-ci aussi rapidement que possible, enfin y laisser le moins d'air possible.

D'autre part, le séjour des solutions de savon résineux à température élevée donne lieu, dans le cas de la colophane américaine comme dans le cas de la colophane landaise, à la formation d'un dépôt cristallin permanent, ou, si la température est moins élevée, à une élévation progressive de la température de saturation. C'est ainsi qu'un tube, construit en tenant compte des précautions indiquées ci-dessus, contenant un mélange défini par les nombres $y = 1,614$, $z = 7,74$, et ayant donné, après les quelques heures d'agitation à froid qui suffisent pour la saponification complète de la colophane qu'il renferme, une température de saturation de $54°,2 \pm 0°,9$, a fourni, après quelques heures passées à l'étuve à 100°-105°, un dépôt insoluble et cristallin, persistant aussi bien lorsqu'on élève encore la température que lorsqu'on la laisse redescendre jusqu'à la température ordinaire. Un autre tube, construit de même et contenant un mélange défini par les nombres $y = 2,010$, $z = 11,20$, a donné :

Température de saturation,		aussitôt après la construction du tube	51°,3 ± 0,9
—	—	après 32 jours de séjour à la température ordinaire.	52,7 ± 0,9
—	—	après 33 — — — — .	52,8 ± 0,8
—	—	après 35 — — — — .	52,9 ± 0,8
—	—	après 35 jours à froid et 24 heures à 60°-70° .	55,0 ± 1,0

A ce point de vue encore, il y a donc lieu d'appliquer à l'étude de la saponification de la colophane américaine les mêmes précautions que pour celle de la colophane landaise : faire la mesure relative à chaque tube aussitôt après sa confection, la faire en une seule fois et aussi rapidement que possible, enfin laisser de côté, comme ne présentant pas une certitude suffisante, les résultats obtenus à des températures supérieures à 80°.

II. Les tableaux ci-dessous résument les résultats de nos mesures. Ils sont relatifs à des échantillons de colophane américaine empruntés à un bloc unique, de nuance moyenne, correspondant à la notation G de la classification américaine usuelle. La soude employée, comme aussi le mode opératoire adopté, ont été décrits dans notre première communication (14 mai 1908).

I. SOLUTION ALCALINE $\frac{N}{10}$: $y = 0,407$

$z_0 = 3,27$ $y_1 = 0,008$

POIDS de colophane dans 100 grammes du mélange	TEMPÉRATURE de saturation	NATURE du dépôt
$z = 0,42$	$T = 21°,5 \pm 0,5$	Savon
0,86	$16,3 \pm 0,7$	D°
1,21	$13,4 \pm 0,4$	D°
1,87	$5,5 \pm 0,5$	D°
2,37	$0,0 \pm 1,0$	D°
2,89	$< 0°$	(1)
3,20	$< 0°$	(1)
4,48 / 4,70	Résidu de colophane persistant à toute température.	

(1) Dépôt de glace, rendant impossible la constatation du dépôt de savon et la mesure de sa température de saturation.

II. SOLUTION ALCALINE $\frac{2N}{10}$: $y = 0,806$

$z_0 = 6,27$ $y_1 = 0,013$

POIDS de colophane dans 100 grammes du mélange	TEMPÉRATURE de saturation	NATURE du dépôt
$z = 0,43$	$T = 61°,5 \pm 0,5$	Savon
1,08	$55,0 \pm 0,5$	D°
1,34	$52,0 \pm 1,0$	D°
2,03	$45,5 \pm 0,6$	D°
2,46	$41,0 \pm 0,8$	D°
2,84	$37,7 \pm 0,7$	D°
3,72	$30,8 \pm 0,8$	D°
4,53	$23,0 \pm 1,0$	D°
5,63	$11,0 \pm 1,0$	D°
6,05	$6,0 \pm 1,0$	D°
6,21	$4,5 \pm 0,5$	D°
6,56	Résidu de colophane persistant à toute température.	

III. SOLUTION ALCALINE $\frac{3N}{10}$: $y = 1,215$

$z_0 = 9,30$ $y_1 = 0,013$

POIDS de colophane dans 100 grammes du mélange	TEMPÉRATURE de saturation	NATURE du dépôt
$z = 0,89$	$T = 78°,2 \pm 0,7$	Savon
1,64	$70,3 \pm 0,3$	D°
2,60	$62,5 \pm 0,5$	D°
3,78	$54,7 \pm 0,6$	D°
4,47	$49,5 \pm 0,5$	D°
5,41	$43,4 \pm 0,6$	D°
7,15	$32,8 \pm 0,6$	D°
8,41	$22,4 \pm 0,4$	D°
8,74	$19,4 \pm 0,4$	D°
9,30	Résidu de colophane persistant à toute température.	

IV. SOLUTION ALCALINE $\frac{4N}{10}$: $y = 1,614$

$z_0 = 11,85$ $y_1 = 0,021$

POIDS de colophane dans 100 grammes du mélange	TEMPÉRATURE de saturation	NATURE du dépôt
$z = 3,57$	$T = 77°,4 \pm 0,6$	Savon
5,60	$66,0 \pm 1,0$	D°
7,24	$57,7 \pm 0,9$	D°
7,74	$54,2 \pm 0,9$	D°
9,09	$46,1 \pm 0,9$	D°
9,27	$45,5 \pm 0,8$	D°
11,24	$32,2 \pm 1,2$	D°
11,68	$30,3 \pm 0,3$	D°
12,13	Résidu de colophane persistant à toute température.	

V. SOLUTION ALCALINE $\frac{5N}{10}$: $y = 2{,}010$ $z_0 = 14{,}30$ $y_1 = 0{,}043$		
POIDS de colophane dans 100 grammes du mélange	TEMPÉRATURE de saturation	NATURE du dépôt
$z = 7{,}12$	$T = 72{,}7^\circ \pm 0{,}7$	Savon
8,78	$64{,}9 \pm 0{,}8$	D°
10,44	$55{,}3 \pm 0{,}7$	D°
11,00	$52{,}6 \pm 1{,}0$	D°
11,20	$51{,}3 \pm 0{,}9$	D°
13,70	$37{,}5 \pm 0{,}5$	D°
14,31	Résidu de colophane persistant à toute température.	

VI. SOLUTION ALCALINE $\frac{6N}{10}$: $y = 2{,}380$ $z_0 = 16{,}20$ $y_1 = 0{,}054$		
POIDS de colophane dans 100 grammes du mélange	TEMPÉRATURE de saturation	NATURE du dépôt
$z = 11{,}14$	$T = 67{,}2^\circ \pm 0{,}8$	Savon
11,71	$64{,}6 \pm 0{,}6$	D°
12,97	$58{,}7 \pm 0{,}7$	D°
14,84	$49{,}1 \pm 0{,}6$	D°
15,36	$45{,}7 \pm 0{,}7$	D°
16,05	$44{,}0 \pm 0{,}2$	D°
16,22	Résidu de colophane persistant à toute température.	

III. Comme il est aisé de le voir en construisant, dans le plan TOZ, les courbes représentatives des nombres contenus dans ces tableaux, la saponification de la colophane américaine par les solutions étendues de soude caustique s'effectue sensiblement comme celle de la colophane des Landes. Nous constatons, en effet, dans un cas comme dans l'autre, l'insolubilité de la colophane dans les solutions de savon résineux neutre, qui se manifeste par la forme de la branche supérieure des courbes de solubilité (droites parallèles à OT), et par la quasi-identité de l'ordonnée z_1 de ces droites avec la valeur correspondante de z_0; dans l'espace défini par les trois axes rectangulaires OT, OY, OZ, la surface de solubilité de la colophane dans les solutions de soude caustique est donc constituée par un cylindre, dont les génératrices sont parallèles à OT, et dont la section par le plan YOZ est un arc de parabole, peu différent d'une droite, et défini par l'équation — presque identique à celle que nous a fournie la colophane landaise:

$$z_1 = 8{,}25y - 0{,}57y^2$$

comme le montre le tableau suivant:

y	z_1 TROUVÉ	z_1 CALCULÉ
0,407	3,27	3,27
0,806	6,27	6,28
1,215	9,30	9,19
1,614	11,85	11,84
2,010	14,30	14,28
2,380	16,20	16,40

Nous constatons également, dans le cas de la colophane américaine comme dans celui de la colophane landaise, que la solubilité du savon résineux est représentée par des courbes quasi rectilignes, descendant de gauche à droite dans la direction des températures croissantes, et correspondant, entre les limites ci-dessous indiquées, aux équations linéaires suivantes :

TABLEAU	y	ÉQUATIONS	LIMITES DE TEMPÉRATURE	ÉCARTS LIMITES
I	0,407	$z = 2,37 - 0,0907T$	$T = 0°$ à $T = 22°$	$-0,05$ à $+0,03$
II	0,806	$z = 6,67 - 0,1014T$	4 à 62	$-0,19$ à $+0,06$
III	1,215	$z = 11,33 - 0,1335T$	19 à 78	$-0,20$ à $+0,38$
IV	1,614	$z = 16,90 - 0,1722T$	30 à 78	$-0,28$ à $+0,12$
V	2,010	$z = 20,79 - 0,1870T$	37 à 73	$-0,12$ à $+0,08$
VI	2,380	$z = 24,45 - 0,1963T$	44 à 67	$-0,24$ à $+0,12$

Le raccordement de ces quasi-droites inclinées avec les droites, parallèles à OT, qui figurent la solubilité de la colophane, paraît s'effectuer encore par de petites courbes arrondies, dont la position et l'importance dépendent du degré de carbonatation de la solution alcaline employée. Enfin, ces quasi-droites ne se prolongent pas, vers le bas, jusqu'à leur rencontre avec l'axe OT ; elles donnent lieu à un maximum de température, très voisin de cet axe, et dont la position peut être déterminée approximativement pour les premières d'entre elles ; elles longent ensuite l'axe OT dans la direction des tempéra-

tures décroissantes, et l'atteignent à la température correspondant au point de congélation de la solution alcaline employée. Voici les données qui caractérisent cette portion des courbes de solubilité, telles qu'elles résultent de l'examen du graphique ci-dessus et des données classiques de Raoult.

y	TEMPÉRATURE DU MAXIMUM	POINT DE CONGÉLATION
0,407	De + 22° à + 27°	— 0°,37
0,806	De + 62° à + 66°	— 0,73
1,215	De + 78° à + 87°	— 1,09
1,614	?	— 1,46
2,010	?	— 1,82
2,384	?	— 2,15

En résumé, pour la colophane américaine comme pour la colophane landaise, l'ensemble des courbes relatives à chaque valeur y du titre de la solution alcaline affecte la forme d'un Z renversé (Ƨ), dont la branche inférieure serait presque confondue avec l'axe OT.

IV. De ces courbes de solubilité, il est aisé de déduire, par les procédés indiqués plus haut dans le cas de la colophane landaise, les isothermes de solubilité des mélanges d'eau, de soude caustique et de colophane américaine. Voici les données qui définissent les isothermes de 0°, 10°, 20°, 30°, 40° et 50° :

y	ISOTHERME de la surface de solubilité de la colophane	ISOTHERMES DE LA SURFACE DE SOLUBILITÉ DU SAVON RÉSINEUX						
		0°	10°	20°	30°	40°	50°	Branche inférieure
0,407	$z_1 = 3,27$	2,37	1,42	0,58	»	»	»	$z_2 =$
0,806	6,27	»	5,73	4,80	3,81	2,59	1,57	Valeurs
1,215	9,30	»	».	8,76	7,48	6,00	4,40	très
1,614	11,85	»	»	»	11,75	10,00	8,43	voisines
2,010	14,30	»	»	»	»	13,22	11,40	de
2,380	16,20	»	»	»	»	»	14,58	zéro

La construction graphique des courbes définies par ces nombres fait ressortir une analogie complète de forme et de disposition avec les isothermes relatives aux solutions sodiques de colophane landaise.

Les migrations des parasites

(2e CONFÉRENCE);

Par M. CH. PÉREZ.

Au nombre des publications reçues par la bibliothèque de la Société, se trouvent :

Les glaces et les brumes de l'Atlantique Nord, par M. HAUTREUX.

Pluviométrie en 1907 : Bordeaux, Arcachon, Biarritz. Températures extrêmes, par M. HAUTREUX.

Vins et Spiritueux, par M. BLAREZ.

Séance du 18 juin 1908.

PRÉSIDENCE DE M. BOULOUCH

M. Esclangon dépose, sur le bureau de la Société, un mémoire dont il demande l'impression et qui a pour titre :

Quelques problèmes sur le potentiel des masses attirantes.

MM. Cousin et Padé sont nommés rapporteurs chargés de l'examen de ce mémoire.

Sur une méthode d'approximation dans la résolution numérique des équations;

Par M. ERNEST ESCLANGON.

Les méthodes d'approximation habituellement employées pour déterminer avec précision une racine d'une équation, fournissent en général assez rapidement la racine cherchée avec l'approximation

voulue ; mais elles peuvent, dans certains cas, conduire à des calculs très longs et très fastidieux, si l'équation est tant soit peu compliquée.

Je me propose d'indiquer, dans cette note, une méthode permettant de réduire considérablement la longueur des calculs et d'obtenir à chaque opération, sans calcul particulier, une limite de l'approximation obtenue.

Pour faire saisir exactement l'avantage de cette méthode, il est utile de rappeler en quelques mots le principe des méthodes habituellement employées.

Les méthodes d'approximation, pour le calcul d'une racine, comprennent deux séries distinctes de calculs : en premier lieu, des opérations, en quelque sorte, préliminaires ; en second lieu, les opérations d'approximation proprement dites.

Dans la méthode de Newton, on commence par déterminer un intervalle (a, b) comprenant la racine de l'équation proposée

$$f(x) = 0$$

et tel que les dérivés $f'(x)$, $f''(x)$ n'aient aucune racine dans l'intervalle considéré. De plus il faut obtenir une limite supérieure de $|f''(x)|$ dans le même intervalle, cette limite devant servir à l'évaluation de l'erreur dans les approximations ultérieures.

Ce sont là *les opérations préliminaires* qui comportent ainsi la considération des *trois* fonctions, $f(x)$, $f'(x)$, $f''(x)$. On peut remarquer qu'il n'est pas toujours très aisé de procéder à ces opérations préliminaires, qui peuvent conduire à des calculs d'une extrême complication si la fonction $f(x)$ renferme des termes de natures diverses, logarithmes exponentielles, arcs-tangentes, radicaux, intégrales définies, etc...

Ceci posé, l'un des nombres $f(a)$, $f(b)$ a le signe de $f''(x)$; supposons que ce soit $f(a)$. Alors le nombre

$$(1) \qquad a' = a - \frac{f(a)}{f'(a)}$$

est une nouvelle valeur approchée de la racine, plus approchée que a et dans le même sens que cette dernière. Enfin, appelant A une limite supérieure de $|f''(x)|$ dans (a, b), on a comme limite de l'erreur

$$(2) \qquad \varepsilon = \frac{(b-a)^2 A}{2f'(a)}.$$

On substituera donc à l'intervalle initial (a, b) l'intervalle défini par a' [formule (1)] et $b' = a' + \varepsilon$. On recommencera sur a' l'opération faite plus haut sur a, et ainsi de suite.

On voit donc, qu'en dehors des *opérations préliminaires*, chaque opération, représentée par les formules (1) et (2), comportera le calcul de *deux termes*, les termes $f(a)$, $f'(a)$, auquel il faudra joindre le calcul de la *limite de l'erreur* [formule (2)]. Si $f(x)$ est de nature compliquée, le calcul de chacun des termes, tels que $f(a)$, $f'(a)$ pourra être très long; aussi il n'est pas inutile de chercher à supprimer le calcul de l'un d'eux.

La méthode des *parties proportionnelles* peut offrir des difficultés analogues.

Les *opérations préliminaires* seront les mêmes que précédemment. Il faudra déterminer un intervalle initial (a, b) comprenant la racine de $f(x)$ et tel que $f'(x)$ et $f''(x)$ n'aient aucune racine dans le même intervalle. De plus, il faudra obtenir une limite supérieure A de $|f''(x)|$ et une limite inférieure m de $|f'(x)|$.

Partant de l'intervalle (a, b) on obtiendra une valeur plus approchée b' par la formule

$$b' = \frac{af(b) - bf(a)}{f(b) - f(a)}. \tag{3}$$

Cette valeur est approchée dans le même sens que celui des nombres a ou b qui donne pour $f(a)$ ou $f(b)$ un signe contraire à celui de la dérivée seconde. Une limite de l'erreur est donnée par

$$\varepsilon = \frac{(b-a)^2}{2} \cdot \frac{A}{m}. \tag{4}$$

Dans cette méthode, une fois effectuées les opérations préliminaires, la dérivée $f'(x)$ n'intervient plus, mais à chaque opération il faudra calculer encore *deux termes*, les termes $f(a)$ et $f(b)$ comme le montre la formule (3).

On combine souvent les deux méthodes, car si l'une s'applique pour l'extrémité a de l'intervalle, l'autre s'applique pour l'extrémité b, la combinaison fournissant immédiatement un nouvel intervalle $(a'\ b')$; mais, dans tous les cas. il faudra toujours calculer *deux termes*, c'est-à-dire faire *deux substitutions* à chaque opération.

Je me propose d'indiquer maintenant une méthode permettant, d'une part, de simplifier les *opérations préliminaires*; d'autre part, de se borner au calcul d'*un seul terme* dans chacune des opérations successives.

Pour cela je rappellerai la proposition suivante. Soit une équation mise sous la forme

$$x = \varphi(x). \tag{5}$$

si la dérivée satisfait, quel que soit x, à la condition

$$|\varphi'(x)| < 1,$$

les nombres $x_0, x_1, x_2, \ldots, x_n, \ldots$, obtenus en faisant successivement

$$\begin{aligned} x_1 &= \varphi(x_0), \\ x_2 &= \varphi(x_1), \\ x_3 &= \varphi(x_2), \\ &\ldots\ldots\ldots\ldots \\ x_n &= \varphi(x_{n-1}) \end{aligned}$$

tendent vers une valeur x qui satisfait à la relation (5), c'est-à-dire est une racine de cette équation. La propriété est bien facile à établir. En effet, il suffit de montrer que la série dont le terme général est

$$u_n = x_n - x_{n-1}$$

est convergente. Or

$$\frac{u_{n+1}}{u_n} = \frac{x_{n+1} - x_n}{x_n - x_{n-1}} = \frac{\varphi(x_n) - \varphi(x_{n-1})}{x_n - x_{n-1}} = \frac{(x_n - x_{n-1})}{(x_n - x_{n-1})}\varphi'(\xi_n) = \varphi'(\xi_n), \tag{6}$$

ξ_n étant un nombre compris entre x_n et x_{n-1}. Avec l'hypothèse faite, on voit que le rapport $\frac{u_{n+1}}{u_n}$ restant inférieur à l'unité, la série considérée est convergente; par suite x_n a une limite x qui satisfait nécessairement à l'équation (5).

La résolution d'une telle équation peut donc être particulièrement simple, et l'on se trouve directement dans ce cas avec *l'équation de Képler*.

$$u = e \sin u + nt$$

(où u est l'inconnue). Cette équation joue, comme on le sait, un rôle

considérable en Astronomie, et on applique habituellement, pour la résoudre, cette dernière méthode.

Supposons maintenant que dans l'équation (5) *la dérivée* $\varphi'(x)$ *soit négative,* de sorte que l'on ait

$$-1 < \varphi'(x) < 0.$$

Dans ce cas les nombres, $x_0, x_1, x_2, \ldots, x_n$, s'approchent de la racine, *alternativement par défaut et par excès* puisque la série

$$u_n = x_n - x_{n-1}$$

est alternée, ainsi qu'il résulte de la relation (6).

D'ailleurs, dans tous les cas, au bout de *n* opérations, l'erreur commise est de l'ordre de $(x - x_0)[\varphi'(x)]^n$ et on approche d'autant plus vite de la racine que la *dérivée* $\varphi'(x)$ *est plus petite en valeur absolue.*

Or nous allons montrer qu'une équation quelconque

$$f(x) = 0$$

peut toujours se ramener à la forme

$$x = \varphi(x)$$

avec les inégalités

$$-1 < \varphi'(x) < 0.$$

Supposons en effet qu'on ait déterminé un intervalle initial (a, b) comprenant la racine à calculer de l'équation $f(x) = 0$ et *ne comprenant aucune racine de* $f'(x) = 0$.

Supposons $f'(x)$ positive dans (a, b) (on changerait le signe de $f(x)$ dans le cas contraire); désignons par M le maximum absolu de la dérivée $f'(x)$, m son minimum absolu dans l'intervalle (a, b). Nous supposerons l'intervalle (a, b) tel que l'on ait l'inégalité

$$M < 2m.$$

Il est à remarquer que l'on arrivera généralement assez vite à comprendre la racine cherchée entre deux nombres (a, b) entre lesquels la variation de $f'(x)$ sera faible, de sorte que les nombres M et m étant déjà très voisins, l'inégalité précédente sera largement satisfaite.

Ce seront là les *opérations et vérifications préliminaires* qui ne comprennent plus, comme dans les méthodes précédentes, la considération de la dérivée seconde.

Ceci posé, l'équation proposée est équivalente à la suivante

$$(7) \qquad x = x + \alpha f(x) = \varphi(x)$$

où α est une constante arbitraire (¹). Nous allons déterminer la constante α de façon que dans l'intervalle (a, b) on ait

$$-1 < \varphi'(x) < 0.$$

Cette condition peut s'écrire ici, puisque $f'(x) > 0$

$$(8) \qquad -\frac{2}{f'(x)} < \alpha < -\frac{1}{f'(x)}$$

Or, dans l'intervalle (a, b), $-\frac{2}{f'(x)}$ varie entre $-\frac{2}{m}$ et $-\frac{2}{M}$ et $\frac{1}{f'(x)}$ varie entre $-\frac{1}{m}$ et $-\frac{1}{M}$ Pour qu'on puisse déterminer α satisfaisant à (8) il suffit donc que l'on ait

$$-\frac{2}{M} < -\frac{1}{m}$$

c'est-à-dire

$$M < 2m,$$

condition qu'on a supposée satisfaite.

La constante α étant ainsi choisie, nous allons appliquer la méthode en prenant comme valeur initiale approchée pour la racine l'un des nombres a ou b. De ces deux nombres a ou b, il y en a certainement un d'acceptable comme valeur initiale. Considérons en effet les valeurs

$$a_1 = \varphi(a) \qquad b_1 = \varphi(b)$$

et soit x la racine. On a

$$x - a_1 = \varphi(x) - \varphi(a) = (x - a)\varphi'(\xi)$$

(¹) α pourrait être même une fonction quelconque de x, n'ayant aucune racine dans l'intervalle (a, b), mais cette généralité n'offrirait aucun avantage au point de vue pratique.

ξ étant compris entre a et x, par suite entre a et b. L'intervalle (a, x) est donc plus grand que l'intervalle (x, a_1). Si le nombre a_1 est compris entre a et b, le nombre a conviendra comme valeur initiale, et l'on continuera comme il a été indiqué. On a de même

$$b_1 - x = \varphi(b) - \varphi(x) = (b - x)\varphi^1(\eta)$$

η étant compris entre x et b. Des deux nombres a_1 et b_1 il y en a nécessairement au moins un compris entre a et b. En effet, si l'on suppose l'intervalle (a, x) plus petit que l'intervalle (x, b), le nombre a_1 sera compris entre x et b. Si au contraire c'est l'intervalle (x, b) qui est inférieur à l'intervalle (a, x), ce sera la valeur b_1 qui tombera entre a et x.

En supposant que c'est le nombre a, par exemple, qui convient comme valeur initiale, on formera donc successivement les nombres

$$\begin{aligned} a_1 &= \varphi(a) = a + \alpha f(a) \\ a_2 &= \varphi(a_1) = a_1 + \alpha f(a_1) \\ &\dots\dots\dots\dots\dots\dots \\ a_n &= \varphi(a_{n-1}) = a_{n-1} + \alpha f(a_{n-1}) \\ &\dots\dots\dots\dots\dots\dots \end{aligned}$$

qui convergent vers la racine cherchée, *alternativement par excès et par défaut.*

On aura ici *un seul terme* à calculer à chaque opération, et la limite de l'erreur commise sera fournie, en quelque sorte automatiquement par la suite même des opérations, sans aucun calcul auxiliaire. De plus, la dérivée $f'(x)$, n'intervient pas dans les opérations d'approximation proprement dites. Enfin *la dérivée seconde n'intervient en aucune façon*, ni dans les opérations préliminaires, ni dans les calculs successifs d'approximation. Elle pourrait même s'annuler dans l'intervalle initial, sans que cette circonstance fût de nature à modifier la suite des calculs. Bien au contraire, ce serait plutôt une circonstance favorable, assurant à la dérivée première une variation plus faible, et permettant de donner à la constante α une valeur qui entraînerait une plus grande rapidité dans l'approximation. Or, dans la méthode des parties proportionnelles, ainsi que dans la méthode de Newton, la considération de la dérivée seconde est essentielle, et il faut avant tout s'assurer qu'elle ne s'annule pas dans l'intervalle (a, b).

Il y a intérêt à choisir la constante α de facon que $\varphi'(x)$ soit, en

valeur absolue, la plus petite possible; pour cela on devra prendre α voisin de $-\frac{1}{m}$, égal à $-\frac{1}{m}$ si l'on connaissait par quelque calcul auxiliaire le nombre m [minimum absolu de $f'(x)$].

On pourra du reste changer la valeur de la constate α, au cours des opérations, s'il y a quelque intérêt à le faire, et si l'on a, d'autre part, des indications sur la variation de $f'(x)$ dans les intervalles tels que (a_{n-1}, a_n). On peut, à partir de l'opération de rang n, remplacer α par un nombre voisin de $-\frac{1}{m_n}$, m_n désignant le minimum de $f'(x)$ dans l'intervalle (a_{n-1}, a_n).

Quant à l'approximation obtenue dans chacune des opérations successives elle n'est pas inférieure à celle fournie par l'application, soit de la méthode de Newton, soit de la méthode des parties proportionnelles. Elle est très sensiblement du même ordre. Soit en effet (a, b) l'intervalle initial. La méthode étant supposée s'appliquer à partir de la valeur a, on aura

$$a_1 = a + \alpha f(a)$$

et x désignant la racine, on aura aussi

$$x = x + \alpha f(x);$$

par suite

$$\begin{aligned} x - a_1 &= (x - a) + \alpha [f(x) - f(a)] \\ &= (x - a)[1 + \alpha f'(\xi)], \end{aligned}$$

ξ désignant un nombre compris entre a et x. par suite entre a et b. Si la constante α est bien choisie, c'est-à-dire voisine de $-\frac{1}{m}$ (m désignant le minimum absolu de $f'(x)$ dans l'intervalle (a, b)), on aura sensiblement

$$(9) \qquad x - a_1 = (x - a)\left[1 - \frac{f'(\xi)}{m}\right].$$

D'autre part, si l'on désigne par η une valeur de l'intervalle (a, b) pour laquelle

$$f'(\eta) = m$$

on pourra écrire

$$f'(\xi) = f'(\eta) + (\xi - \eta) f''(\zeta),$$

ζ désignant une valeur comprise entre ξ et η, par suite entre a et b. En portant dans la formule (9) il vient finalement

$$x - a_1 = -(x - a)(\xi - \eta) \cdot \frac{f''(\zeta)}{f'(\eta)}$$

et par suite, puisque les nombres x, ξ, η, sont tous compris entre a et b,

$$|x - a_1| < (b - a)^2 . \left| \frac{f'(\zeta)}{f''(\eta)} \right| ;$$

ou enfin en désignant par A une limite supérieure de $|f''(x)|$ dans l'intervalle (a, b)

$$(10) \qquad |x - a_1| < (b - a)^2 . \frac{A}{m} ;$$

formule analogue à celle qui donne la limite de l'erreur dans la méthode de Newton et celle des parties proportionnelles.

Si la dérivée seconde $f''(x)$ s'annule dans l'intervalle (a, b), ni la méthode de Newton, ni celle des parties proportionnelles ne s'appliquent. Ici, non seulement la méthode s'applique, mais l'approximation est de plus considérablement augmentée par ce fait que A est très voisin de o.

On peut remarquer enfin que la méthode de Newton se ramènerait à celle qu'on vient d'indiquer en supposant α constamment variable et égal à $-\frac{1}{f'(a)}$.

En résumé, cette méthode appliquée aux cas où l'équation $f(x) = 0$ affecte une forme compliquée, où les dérivées $f'(x)$, $f''(x)$ sont elles-mêmes compliquées, permet de réduire considérablement, de moitié au moins, le temps nécessaire au calcul d'une racine, puisqu'à chaque opération on n'a plus qu'*un* terme à calculer au lieu de deux. De plus, si la constante α est bien choisie, l'approximation obtenue à chaque opération peut être plus grande que celle résultant soit de l'application de la méthode de Newton, soit de celle des parties proportionnelles.

Sur la formation des arséniures NiAs et Ni^2As^2;

Par M. E. VIGOUROUX.

Une réaction du trichlorure d'arsenic sur le nickel a été étudiée par Granger et Didier (1). D'après ces auteurs, le chlorure, entraîné par un courant d'anhydride carbonique, agit sur le nickel vers 600°; leur expérience, prolongée en évitant une température susceptible de ramollir le verre, fournit l'arséniure Ni^3As^2. Ce corps, obtenu à l'aide

(1) *B. Soc. Ch.*, t. XXIII, p. 506, 1900.

de nickel provenant de la réduction de son oxalate, rappelle, par son éclat et sa couleur, le même arséniure impur Ni^3As^2, trouvé par Wöhler dans les fours à verre bleu des fabriques de smalt. Il possède l'éclat métallique et se présente sous forme de grains rougeâtres, avec des facettes et des pointements cristallins; il est décomposable par la chaleur et attaquable par les alcalis fondus.

L'action du chlorure d'arsenic sur le nickel chimiquement pur, résultant de la réduction de son oxyde par l'hydrogène, nous a permis de former deux arséniures :

1. NiAs obtenu vers 600°, cristallin, non fondu, de couleur rouge cuivre comme l'arséniure naturel, appelé pour cette raison Kupfernickel, décomposable par la chaleur.

2. Ni^3As^2, formé au-dessus de 800°, fondu, à section cristalline, blanc d'argent, indécomposable dans les foyers ordinaires.

Ayant précédemment déterminé, d'une façon approchée, les limites de température favorables à l'obtention de divers arséniures de nickel, nous avons cherché à produire ces corps par l'action du trichlorure d'arsenic sur le même métal pulvérulent, en nous maintenant, autant que possible, dans les intervalles de température antérieurement trouvés.

Les effets de ce chlorure sur les arséniures ont également été étudiés.

I. Action du trichlorure d'arsenic sur le nickel.

1. *Expériences effectuées au-dessous de 400°.* — Du nickel, parfaitement réduit, pulvérulent, était disposé dans une nacelle en porcelaine, à l'intérieur d'un tube de verre horizontal, parcouru par de l'anhydride carbonique et chauffé autour de 350°. Cette température une fois atteinte, ce gaz était remplacé par la vapeur de trichlorure d'arsenic pendant une heure environ et, après ce passage, la masse formée était de nouveau maintenue dans l'anhydride carbonique pendant son refroidissement. Deux expériences successives permettent d'obtenir une matière encore complètement magnétique, ne cédant à l'eau que des traces de chlorure de nickel et dans laquelle l'analyse ne décèle que fort peu d'arsenic.

2. *De 400 à 600°.* — L'expérience effectuée avec ce même métal pulvérulent, et conduite comme la précédente, fait apparaître, avec du

chlorure de nickel en abondance, une masse résiduelle qui, après lavages, manifeste l'aspect brun clair, avec apparence cristalline. L'analyse décèle :

Nickel.	44,78	44,93	p. 100
Arsenic	55,63	56,04	—
	100,41	100,97	

Chiffres qui correspondent à NiAs.

Le trichlorure d'arsenic ne paraît donc pas susceptible de porter, dans ces conditions, l'arséniuration jusqu'au composé Ni^2As^3 (soit à 65,71 p. 100 d'arsenic), teneur atteinte dans ces limites de température, avec les mélanges nickel-arsenic ou sous l'influence de la vapeur d'arsenic sur le nickel.

3. *De 600 à 800°.* — Le corps, élaboré de la même façon avec du nickel pur, puis lavé et séché, présente, après un nouveau passage du chlorure d'arsenic, la teinte brune précédente qu'il conserve encore après une action subséquente.

On y trouve en effet :

	APRÈS la 2e action	APRÈS la 3e action	
	—	—	
Nickel	45,28	44,38	p. 100
Arsenic.	54,93	55,66	—
	100,21	99,94	

Soit NiAs. Composé obtenu par action directe de l'arsenic, dans ces limites de température.

4. *Au-dessus de 800°.* — *a.* La température a été maintenue vers 900° environ, au four Mermet, dans deux opérations successives. La première entraîne la formation d'une masse frittée cristalline, qui abandonne au lavage beaucoup de chlorure de nickel ; la seconde, de grains fondus, accusant respectivement :

	I	II	
	—	—	
Nickel.	54,03	54,08	p. 100
Arsenic	46,47	46,86	—
	100,50	100,94	

Soit Ni^3As^2, composé réalisé, au-dessus de 800°, dans le travail antérieurement publié.

b. Les essais repris, en expérimentant à température encore plus élevée (1400° environ), permettent de former, dès la première attaque, avec du chlorure de nickel déposé hors de la nacelle, un bouton métallique complètement fondu. Ce dernier, après pulvérisation et reprise par le chlorure d'arsenic vers 1450°, laisse également un culot présentant encore la composition de Ni^3As^2, soit :

	I	II	
	—	—	
Nickel.	53,92	54,12	p. 100
Arsenic	46,19	45,80	—
	100,11	99,92	

II. Action du trichlorure d'arsenic sur les arséniures.

1. *Expériences effectuées de 400 à 600°.* — Le corps NiAs, formé par synthèse, a été soumis à deux reprises différentes à l'action du trichlorure d'arsenic; la température étant maintenue autour de 400° autant que possible, mais sans jamais dépasser 600°. La substance conserve sa nuance brun clair et renferme toujours :

	I	II	
	—	—	
Nickel	44,03	44,05	p. 100
Arsenic.	55,93	56,17	—
	99,96	100,22	

Sa composition n'a donc pas varié.

2. *De 600 à 800°.* — *a.* Les corps renfermant des proportions d'arsenic correspondant à $NiAs^2$ et Ni^2As^3, chauffés vers 800° dans la vapeur de trichlorure d'arsenic, tendent vers NiAs; leur transformation se fait donc comme sous l'influence de la chaleur seule.

b. Le composé Ni^3As^2, obtenu au moyen du chlorure d'arsenic finement porphyrisé, a été soumis à l'action de ce même chlorure vers 700° (à la fin de l'opération 600°). Il apparaît du chlorure de nickel, un dépôt d'arsenic, et la masse obtenue, lavée, présente l'aspect rouge cuivre.

Il a été réalisé une deuxième opération sur le produit obtenu, pendant laquelle l'apparition de chlorure de nickel est faible.

La couleur du corps formé est celle que présente le composé NiAs.

Un troisième passage à l'aide du chlorure, effectué sur ce dernier lavé et porphyrisé, fournit un produit de même couleur rouge cuivre décelant à l'analyse :

	I	II	
Nickel	43,12	43,84	p. 100
Arsenic	56,16	56,06	—
	99,28	99,90	

Soit NiAs.

Le corps Ni^3As^2 absorbe donc de l'arsenic vers 600° ; cependant il se dépose de l'arsenic dans le tube.

3. *Au-dessus de 800°*. — *a*. L'arséniure Ni^3As^2 porphyrisé a été soumis, pendant une heure, à l'action du chlorure d'arsenic, ce qui entraîne une faible formation de chlorure de nickel. Le culot fondu, fragmenté, puis soumis de nouveau à une action semblable, engendre une substance titrant :

	I	II	
Nickel	53,94	53,75	p. 100
Arsenic	45,14	45,80	—
	99,08	99,55	

Soit Ni^3As^2.

b. Au cours d'opérations effectuées de 900 à 1,000°, au four Mermet, en isolant la substance réagissante dans l'anhydride carbonique, au début et à la fin, Ni^2As, finement porphyrisé, engendre, sous l'influence du chlorure d'arsenic, un culot très fragile qui, remis en expérience après pulvérisation, donne naissance à un bouton mordoré. Dans le tube, on rencontre toujours du chlorure de nickel et un peu d'arsenic.

L'analyse du composé obtenu fournit :

	I	II	
Nickel	54,92	54,38	p. 100
Arsenic	45,58	46,44	—
	100,50	100,82	

Soit Ni^3As^2.

CONCLUSIONS. — 1. Le chlorure d'arsenic agissant sur le nickel, dans nos expériences, nous a permis de préparer deux arséniures NiAs (Ni : 43,90; As : 56,10) et Ni^2As^2 (Ni : 54,00; As : 46,00), le premier se formant dans les essais effectués au-dessous de 800°, le second, toutes les fois que cette température est dépassée. Au-dessous de 400°, l'action du même chlorure sur le nickel paraît presque nulle.

2. Divers arséniures, soumis à l'action de la vapeur du trichlorure d'arsenic, amènent à l'obtention de ces deux mêmes composés, tout arséniure étant susceptible d'être transformé par le chlorure d'arsenic en NiAs de 400 à 800°, en Ni^2As^2 au-dessus de 800°.

Comparaison de quelques résultats relatifs aux alliages de cuivre et de manganèse;

Par M. ARRIVAUT.

A cause de leur malléabilité qui les rend susceptibles d'applications industrielles, les alliages de manganèse et de cuivre ont été beaucoup étudiés. Je ne rappellerai pas la bibliographie complète que j'ai déjà donnée (1), et si je reviens aujourd'hui sur la question, c'est à la suite de résultats divers et quelquefois contradictoires qui ont été publiés depuis.

Le premier travail réellement scientifique date de 1902 et est dû à l'ingénieur Lewis, de Birmingham (2). Dans ce travail, M. Lewis donne les densités et les points de fusion de la série complète des alliages de cuivre et de manganèse, ainsi que les micrographies correspondantes, et à aucun moment on n'aperçoit un phénomène indiquant l'existence d'une combinaison. Je suis moi-même arrivé à un résultat semblable, en 1905, par l'emploi de la méthode chimique, et je me fondais pour cela sur ce fait que les alliages purs que j'avais préparés, épuisés par

(1) G. ARRIVAUT, *Constitution des alliages de cuivre et de manganèse* (*Procès-verbaux des séances de la Soc. des Sc. phys. et nat. de Bordeaux*, séance du 20 juillet 1905).

(2) E. LEWIS, *The alloys of Copper and Manganese* (*Journal of the Society of chemical industry*, XXI, 1902, p. 842).

les acides faibles, abandonnaient un résidu de cuivre, tout le manganèse étant passé en dissolution. En tout cas, disais-je, « s'il existe une combinaison, elle est décomposable par les acides en donnant le sel de manganèse correspondant et du cuivre métallique. »

Deux ans plus tard, M. Wologdine (1) crut pouvoir annoncer des résultats différents; après avoir étudié la fusibilité des cupromanganèses et tracé le diagramme, il constata dans la courbe un maximum correspondant à Mn^4Cu; l'examen micrographique vint confirmer l'existence de cette combinaison. M. Wologdine énonçait encore un fait que je n'avais jamais constaté, c'est que les alliages contenant de 78 à 100 °/₀ de manganèse se réduisent en poussière à l'air.

Tout récemment, des travaux effectués par la méthode de Tammann sont venus appuyer nos premières conclusions :

M. Sahmen (2), ayant déterminé le solidus et le liquidus d'une série d'alliages fondus, comme les nôtres, dans l'hydrogène, conclut à l'existence d'une série continue de cristaux mixtes, sans combinaison; ses résultats sont contrôlés par la métallographie.

De même, MM. Zemczuzny, Urasow et Pykowsow (3) ont trouvé des résultats analogues en opérant dans un four à cryptol et en protégeant les alliages contre l'oxydation par du chlorure de baryum fondu. Les courbes de refroidissement étaient tracées au moyen du pyromètre enregistreur de Kurnakow. Le liquidus obtenu présente un accord satisfaisant avec celui de Sahmen; mais la forme des deux solidus diffère. Quoi qu'il en soit, les conclusions sont les mêmes, c'est-à-dire absence de combinaison et formation d'une série continue de cristaux mixtes.

Ces faits sont encore vérifiés par l'examen de la courbe de conductibilité électrique tracée par Feusser et Lindeck (4), qui affecte une forme continue avec un maximum aplati pour environ 33 p. 100 atom de Mn.

Les résultats différents obtenus par Wologdine, et notamment l'existence du maximum correspondant à Mn^4Cu, seraient dus, d'après M. Portevin (5), à l'emploi d'une couche de charbon de bois servant à préserver les alliages en fusion de l'oxydation, ce qui aurait produit une carburation du manganèse.

(1) Wologdine, *Alliages de cuivre et de manganèse* (*Revue de métallurgie*, janvier 1907).
(2) Sahmen, *Zeit. an. Chemie*, LVII, 20-26 (1908).
(3) *Zeit. an. Chemie*, LVII, p. 253-261 (1908).
(4) *Abhandl d. phys. tech. Reischanstalt*, II, p. 501 (1895).
(5) *R. de métall.*, V, p. 373 (1908).

On voit combien sont délicates ces recherches et la nécessité d'employer des méthodes diverses, susceptibles de se contrôler les unes les autres et aussi avec quelle circonspection il faut admettre les résultats obtenus.

Sur un « oïdium » attaquant les feuilles de chêne;

Par M. GARD.

Voir Société de Biologie, juillet 1908.

Séance du 2 juillet 1908.

PRÉSIDENCE DE M. BOULOUCH

Conformément aux conclusions du rapport de MM. Cousin et Padé et la Commission des finances et d'impression entendue, la Société décide l'impression dans ses Mémoires du travail de M. Esclangon, qui a pour titre :

Quelques problèmes sur le potentiel des masses attirantes.

Sur les arséniures de chrome;

Par MM. VIGOUROUX et SANFOURCHE.

Les combinaisons que l'arsenic forme avec le chrome n'avaient jamais été étudiées jusqu'ici, à cause de la difficulté d'obtenir ce métal dans un état de pureté suffisante. La préparation par la voie de l'aluminothermie faite par l'un de nous (1) du chrome exempt de carbone, de fer et de silicium, nous a permis de réaliser une première étude des arséniures de chrome.

(1) E. Vigouroux, *Sur la réduction des oxydes par l'aluminium. Réduction des oxydes de chrome* (*Société des Sciences physiques*, Bordeaux, 24 janvier 1907).

L'arsenic employé a été purifié par plusieurs distillations dans un courant d'hydrogène ; le chrome avait été obtenu en réduisant par l'aluminium pur, dans un creuset de magnésie, le sesquioxyde mêlé d'anhydride chromique. L'addition de ce dernier corps avait pour but, grâce à la chaleur fournie par sa réduction, d'élever suffisamment la température pour amener la fusion et le rassemblement du métal mis en liberté.

Les arséniures que nous avons réussi à former jusqu'ici soit par union directe, soit par l'action du chlorure d'arsenic sur le chrome, sont les suivants :

$$CrAs — Cr^3As^2 — Cr^5As^2$$

Vu la dureté du chrome, qui rend impossible sa pulvérisation à un degré suffisant, les composés obtenus par union directe ne présentent une netteté satisfaisante que dans les opérations faites à haute température permettant la fusion de la combinaison formée ; si cette condition n'est pas réalisée, l'action n'est jamais que superficielle, et ne donne que des produits manquant d'homogénéité.

Arséniure de chrome CrAs.

Composition :

Cr =	40,99
As =	59,01
	100,00

Préparation. — Ce composé s'obtient en saturant le chrome par la vapeur d'arsenic à 1200° environ, dans un courant d'hydrogène. Plusieurs opérations sont nécessaires avant d'arriver à un produit offrant la composition théorique ; après la première, le chrome, légèrement fritté, n'a absorbé que peu d'arsenic ; après la deuxième, la masse a fondu en un lingot boursouflé, très cassant, cristallin, et dont la teneur en arsenic a atteint 53 p. 100. Une troisième action de la vapeur d'arsenic fournit un culot semblable au précédent, mais encore plus cassant, dont la composition est :

	I	II	III
Cr =	42,63	42,25	40,64 p. 100
As =	59,12	58,70	» —
	101,75	100,95	

PROPRIÉTÉS. — Ce corps se présente en lingots gris, très cassants, se divisant sous l'action du choc en une poussière cristalline. Densité théorique — 6,08. Densité trouvée à 0° — 6,85.

Chauffé légèrement dans un courant de chlore, il est attaqué avec incandescence.

Il brûle avec éclat dans l'oxygène au rouge sombre, mais le grillage à l'air ne l'oxyde que légèrement.

Le soufre l'attaque avant son point d'ébullition.

Les acides chlorhydrique et azotique ont une action nulle à froid, très légère à chaud.

L'eau régale le détruit rapidement à chaud, du chrome et de l'arsenic passant dans la solution.

L'acide sulfurique, sans action à l'état étendu et froid, l'attaque vivement en dégageant du gaz sulfureux quand il est concentré et bouillant.

Les alcalis en solution n'ont pas d'effet; fondus, leur action est rapide et complète.

Les carbonates alcalins produisent une action légère.

Le chlorate de potassium agit avec un vif éclat; l'azotate de potassium forme, sans incandescence, du chromate et de l'arséniate de potassium.

ARSÉNIURE DE CHROME. — Cr^3As^2.

Composition :

Cr =	51,03
As =	48,97
	100,00

PRÉPARATION. — Il s'obtient :

1° *En chauffant autour de 1450° l'arséniure* CrAs *qui s'est formé vers 1200°*. Ce dernier, réduit en poudre, a été soumis à l'action du four Schlœsing, dans un tube en porcelaine traversé par un courant d'hydrogène.

Il en résulte perte d'arsenic et fusion, et l'on retire de la nacelle qui le contient un lingot très cassant, de composition :

Cr =	49,75
As =	49,27
	99,02

2° *Par l'action de* $AsCl^3$ *sur le chrome métallique.* 10 grammes de chrome contenus dans une nacelle sont chauffés sur la grille à gaz à 700° environ, dans un tube parcouru par du chlorure d'arsenic en vapeur. Un dépôt d'arsenic se manifeste sur les parois du tube. Il y a incandescence, et il se forme une masse noire, compacte, qui, une fois extraite du tube, absorbe l'humidité de l'air. Elle est broyée et traitée par l'eau, qui dissout le chlorure de chrome formé.

La surface des grains de chrome a seule été attaquée ; en les broyant sous l'eau, on sépare le produit de la réaction sous forme d'une poudre noire très fine qui reste en suspension dans l'eau. Les grains de chrome non attaqués sont soumis de nouveau à l'action de $AsCl^3$; tout se passe comme dans la première expérience, et l'attaque est seulement superficielle.

L'analyse des produits obtenus a donné :

	1re action	2e action
Cr =	52,30	51,68
As =	»	»

ce qui correspond à la formule Cr^3As^2.

Nous avons fait agir de nouveau le chlorure d'arsenic, mais à 450° au lieu de 700°. Les choses se passent d'une façon identique toujours avec dépôt d'arsenic ; toutefois l'attaque est encore plus faible, et l'on ne recueille que quelques centigrammes de matière.

PROPRIÉTÉS. — Obtenu à haute température, le composé Cr^3As^2 se présente en lingots gris noirâtres, très cassants, donnant une poudre cristalline gris foncé.

Par l'action du chlorure d'arsenic, il constitue une poudre très fine paraissant à l'œil nu amorphe et noire, mais au microscope, elle est gris foncé et cristalline.

Densité théorique : 6,18. — Trouvée à 0° : 6,92.

Le chlore, l'oxygène, le soufre, les alcalis, les carbonates alcalins, le chlorate et l'azotate de potassium ont la même action que sur CrAs. L'acide chlorhydrique donne à chaud un dégagement d'hydrogène arsénié ; l'attaque, d'abord suffisamment vive, diminue d'énergie jusqu'à devenir assez faible, bien que le résidu présente toujours la même composition.

L'acide azotique, sans action à froid, l'attaque légèrement à chaud.

L'acide sulfurique concentré et bouillant le détruit en dégageant du gaz sulfureux.

L'eau régale chaude l'attaque vivement au début, plus lentement ensuite; une action prolongée est nécessaire pour arriver à une dissolution complète.

ARSÉNIURE DE CHROME — Cr^5As^2

Composition :

Cr =	63,46
As =	36,54
	100,00

PRÉPARATION. — Cet arséniure a été extrait de culots contenant une quantité de chrome supérieure à 63 p. 100. Ces derniers, étant riches en chrome, sont d'une fusion difficile, même à l'aide du four Schlœsing, où nous avons opéré; de plus, il est difficile de fixer à l'avance leur composition, une partie de l'arsenic distillant avant que la masse atteigne une température suffisante pour amener la combinaison.

Essai I. — Le mélange est effectué à 80 p. 100 de chrome et 20 p. 100 d'arsenic; il est introduit dans une nacelle en magnésie placée dans un tube de porcelaine, et chauffé vers 1450° dans un courant d'hydrogène. La masse subit un commencement de fusion et s'agglomère sans toutefois atteindre l'état liquide; une partie de l'arsenic a distillé.

Le culot offre la composition suivante :

Cr =	93,60	94,00
As =	»	»

Un fragment de ce culot pulvérisé est traité par l'acide chlorhydrique à 10 p. 100. A chaud, il y a une action très vive, qui cesse brusquement aussitôt que le chrome en excès est dissous, la liqueur ne contient pas trace d'arsenic; le résidu cristallin, broyé de nouveau, est repris par le même réactif chlorhydrique à 5 p. 100 à l'ébullition pendant deux heures sans qu'il y ait de nouvelle attaque.

Nous avons obtenu ainsi une petite quantité d'une poudre cristalline présentant la composition suivante :

Cr =	63,24	63,00
As =	»	»

Essai II. — Nous avons introduit dans le mélange une quantité d'arsenic plus grande que ne l'exige la formule, pour parer aux pertes par distillation. Après une demi-heure de chauffe à 1450°, nous avons obtenu un lingot bien fondu, assez fragile, à cassure cristalline, titrant :

Cr =	72,32	73,70
As =	»	»

Il a été attaqué dans les mêmes conditions que le précédent et a fourni un résidu absolument semblable, mais plus abondant, dont l'analyse a donné :

Cr =	63,45	64,32
As =	36,10	35,50
	99,55	99,82

Comme le précédent, ce corps correspond à la formule Cr^5As^2.

Essai III. —Nous avons tenté de reproduire directement le composé Cr^5As^2 en mettant en présence la quantité d'arsenic et de chrome strictement nécessaire à leur formation ; mais comme, dans ces conditions, le mélange des deux corps n'aurait pu, à cause de la volatilisation préalable de l'arsenic, donner un lingot présentant cette composition, nous avons employé du chrome déjà saturé d'arsenic vers 1000° et qui en contenait 53 p. 100. A ce produit, nous avons ajouté assez de métal pur pour arriver à la formule Cr^5As^2, et nous avons chauffé le mélange à 1450°. Il part une faible quantité d'arsenic, et on obtient un lingot fondu, très boursouflé, extrêmement cassant. Son analyse donne :

Cr =	62,72	»
As =	36,64	36,42
	99,36	

On voit que la proportion d'arsenic est suffisante pour que le culot réponde à la formule, malgré le départ d'un peu de ce corps. Cela tient à ce qu'une partie du chrome a été soustraite à la réaction par suite de son oxydation sous l'influence de la vapeur d'eau résultant de la réduction par l'hydrogène de la surface interne du tube. Dans les autres essais à haute température, comme dans ce dernier, nous avons

constaté la présence d'un peu d'oxyde de chrome vert à la surface des lingots.

Un fragment pesant 10 gr. 800 est porphyrisé et attaqué par HCl à 10 p. 100; comme avec les culots précédents, l'action est vive, rapide et du chrome passe seul en solution. Il reste 9 grammes d'un résidu cristallin semblable à ceux déjà obtenus, mais de couleur un peu plus foncée. Son analyse a fourni les chiffres suivants :

	I	II
Cr =	60,04	60,73
As =	»	»

Ces chiffres s'écartent assez de la formule Cr^5As^2, aussi nous avons soumis le produit à une nouvelle attaque prolongée pendant une nuit, au moyen du même réactif. Cette fois, un peu d'arsenic est passé en solution avec le chrome. Le résidu obtenu, plus clair et plus fin que le précédent, se compose de deux parties, que l'on peut séparer par lévigation : d'abord une poudre noirâtre, dont la teneur, plus forte en arsenic, semble être la cause de l'écart de l'analyse du premier résidu avec la formule; puis des cristaux gris très nets, plus lourds que la poudre. Nous avons analysé avec soin ces derniers, ce qui nous a donné :

Cr =	62,00	62,40
As =	37,45	36,65
	99,45	99,05

Ces chiffres correspondent d'une façon satisfaisante à la formule.

Donc, l'attaque de culots d'une teneur en chrome égale ou supérieure à 63 p. 100 fournit le composé Cr^5As^2, à condition qu'on élimine le résidu noirâtre capable de perturber les analyses.

Propriétés. — Isolé par les acides, le composé Cr^5As^2 se présente sous la forme d'une poudre très fine, cristalline, gris noirâtre. Fondu en lingots, il constitue des culots gris d'une fragilité excessive, à cassure blanche et cristalline, qui présente au bout de quelque temps des reflets irisés; dans ces lingots apparaissent une foule de soufflures tapissées de petits cristaux brillants.

Densité théorique : 6,31. Densité trouvée à 0° : 7,05.

Les oxydants, les alcalis, le chlore, exercent la même action que sur les composés précédents.

Le soufre ne manifeste pas d'effet sensible vers 500°.

L'acide chlorhydrique ne l'attaque légèrement qu'à l'ébullition.

L'acide azotique n'agit pas.

L'acide sulfurique concentré et bouillant le dissout avec dégagement de gaz sulfureux.

L'eau régale ne le détruit que faiblement.

Méthode d'analyse. — Tous les composés étudiés résistant fortement aux acides, nous avons dû, pour les doser, les attaquer par les alcalis. Nous avons employé la potasse en fusion dans un creuset d'argent, dont nous portions la température jusque vers le rouge. Les arséniures s'attaquent facilement et complètement s'ils se trouvent dans un état de division convenable. Après refroidissement, la masse fondue est reprise par l'eau additionnée d'acide chlorhydrique et traitée par l'hydrogène sulfuré, qui précipite l'arsenic et transforme le chromate en sel chromique.

Dans la solution filtrée, le chrome est séparé par le sulfure d'ammonium. Le précipité de sulfure d'arsenic, dissous dans l'ammoniaque, qu'on évapore au bain-marie, est repris par l'acide azotique, et l'arsenic est précipité à l'état d'arséniate ammoniaco-magnésien, qu'une calcination ménagée transforme sans perte en pyro-arséniate de magnésium.

L'acide carbonique en hydrologie;

Par M. le Dr P. CARLES.

La récente revendication de M. Glangeaud à propos de l'acide carbonique volcanique(1) nous engage à résumer divers passages des

(1) Le *Journal de médecine de Bordeaux* a publié en primeur, le 14 juillet 1907, un article intitulé : « Le gaz carbonique dans l'industrie, la médecine et les terrains volcaniques ». Cette note a été reproduite peu après par le *Répertoire de pharmacie*, de Paris. M. Glangeaud, professeur à la Faculté de Clermont, en ayant eu connaissance, a tardivement revendiqué au *Répertoire* la primeur des faits publiés sous la signature P. Carles. Mais M. Crinon, rédacteur en chef de ce recueil, a répondu : « On aura de

leçons que nous avons faites à la Faculté de médecine et de pharmacie pendant les quelques années que nous y avons été chargé du cours d'hydrologie.

Nous nous bornerons aux eaux plus ou moins bicarbonatées.

Pour rappeler la puissance minéralisatrice du gaz carbonique, nous indiquions tout d'abord que Struve, avec la chaleur seule et l'eau carbonique sous pression, était arrivé à dissoudre des laves réfractaires aux acides forts. Puis nous montrions l'expérience suivante :

On apportait quatre litres d'eau distillée fortement colorée avec de la teinture de tournesol et on la divisait en cinq récipients. Le premier, flacon ouvert, servait de témoin. Le second était un siphon à eau de seltz; on le chargeait avec un sparklet de gaz carbonique. Le troisième, siphon pareil au précédent, recevait l'un après l'autre deux sparklets (1). Le quatrième, siphon jumeau, était mis en pression avec trois sparklets. Enfin, dans le cinquième flacon, l'eau était nettement rougie avec de l'acide sulfurique.

Lorsque tout était installé, ces cinq récipients formaient une gamme ascendante de couleur, visible de tout l'amphithéâtre. Elle indiquait nettement l'énergie acide progressive du gaz carbonique. Elle faisait tout de suite pressentir que dans les couches géologiques profondes la pression considérable que supportait ce gaz, pression centuplée et au delà par la chaleur, pouvait faire de lui un acide énergique. Elle suggérait qu'en pareille occurrence il pouvait devenir capable de faire dissoudre par l'eau les roches les plus résistantes à l'air libre vis-à-vis des acides les plus énergiques.

Quoique de petits manomètres vissés aux siphons permissent de constater que le virage de la teinte était bien proportionnel à la pression intérieure, on vidait néanmoins ensuite l'eau gazeuse dans des flacons

la peine à enlever à M. Carles le mérite d'avoir compris qu'il serait possible d'utiliser industriellement l'acide carbonique volcanique. Il suffira, pour s'en convaincre, de lire les diverses notes écrites par cet auteur sur le sujet. On les trouvera dans le *Répertoire* de 1899 sous le titre de : « Fabrication de l'eau de Seltz », et en 1900 sous celui de : « Emploi de l'acide carbonique géologique ». Enfin, la même année, M. Carles a publié dans le *Moniteur vinicole de Paris* une note sur les « Mousseux à bon marché » où il met en relief les qualités de ce gaz pour les emplois vinicoles. Il y ajoute que lorsque cela deviendra nécessaire, on trouvera sur le plateau central français le gaz carbonique voulu pour champagniser tous les vins doux venant de France et d'Algérie. (*Répert. pharm.*, juin 1908.)

(1) Cette opération est aisée en plaçant dans le col du siphon une petite soupape s'ouvrant de dehors en dedans.

pareils au témoin; et bientôt on constatait ceci : c'est qu'au fur et à mesure du dégagement du gaz, la teinte tendait à s'uniformiser avec celle du témoin. A la leçon suivante, toutes ces teintes étaient à l'unisson.

Une autre fois, on introduisait dans un de ces siphons de l'eau distillée contenant en suspension du fluorure de calcium récemment précipité et bien lavé. On chargeait avec un ou deux sparklets et on passait bientôt sur un filtre serré. Au bout de quelques jours, on constatait que le gaz en se dégageant de ce liquide resté bien limpide avait laissé cristalliser de petits cubes visibles à l'œil nu, mais de régularité frappante à la loupe. Ces cristaux, mêlés d'acide sulfurique, donnaient des vapeurs qui gravaient le verre. Le gaz carbonique est donc capable de dissoudre le spath fluor malgré sa dureté.

Enfin, dans une autre circonstance, on faisait bouillir de la poudre de fluo-sulfate de barite naturel avec du carbonate de soude[1]. Progressivement il se faisait du florure de sodium, du sulfate de soude, du carbonate de barite et du carbonate de soude en petit excès. Cette bouillie était introduite dans un siphon; on chargeait avec un ou deux sparklets. En filtrant, il venait un liquide limpide où se trouvaient en présence : du bicarbonate de barite soluble avec du sulfate de soude, et cependant ces deux sels n'obéissaient pas aux lois de double décomposition de Bertholet, regardées comme absolues. Cette impuissance était liée à la présence du bicarbonate de soude, dont la stabilité était commandée par l'acide carbonique en excès.

Si on mettait ce liquide dans un récipient dix fois plus profond que large (un tube à essais), il se maintenait limpide et en équilibre pendant bien des jours. Si, au contraire, on le logeait à côté dans un récipient dix fois plus large que haut (cristallisoir), le gaz carbonique se diffusait aisément, et deux à trois jours après tous les sels se déposaient, chacun à son tour, selon son rang de solubilité, dans ce liquide carbonique[2].

(¹) Cette expérience avait pour but de montrer la formation naturelle des eaux de Néris-les-Bains.

(²) C'est ainsi qu'ont dû se former géologiquement les couches successives de carbonates terreux, alcalino-terreux avec agglomérats ou cristaux de fluorine et autres; ainsi que les carbonates ou oxydes métalliques proprement dits. Nous y joignons aussi toutes les substances susceptibles de se dissoudre dans l'eau surchauffée et saturée à la fois d'acide carbonique sous pression, dans les couches profondes du globe, pour venir former des sédiments à la surface.

Cette expérience démontrait que lorsque dans certaines stations à eau hyperthermale on met cette eau à l'air, en grande surface, pour la ramener au degré propre à la balnéation, on change absolument sa composition chimique naturelle; et que lorsque, pour la refroidir plus vite, on pulvérise cette eau à l'air, on commet un mal pire. Nul n'a encore relevé cette fausse manœuvre.

Cette expérience explique encore la justesse de l'observation clinique qui dit : Les bains donnés avec cette eau en août n'ont pas les mêmes vertus thérapeutiques qu'en mai, juin ou septembre. Il est clair, en effet, qu'au commencement et à la fin de la saison la presse des baigneurs est moindre, les nuits sont plus froides, l'eau qu'on aère se refroidit plus vite et davantage, de telle sorte qu'il en faut bien moins pour atténuer la température de celle qui va *directement* du griffon à la baignoire.

Lorsque, contrairement à l'opinion courante, nous avons apporté la preuve de la présence du fluor dans la généralité des eaux minérales, et surtout quand nous avons démontré qu'il y en avait trois fois plus dans les eaux bicarbonatées alcalines qu'ailleurs, c'est parce que l'acide carbonique libre de ces eaux leur apporte ce privilège.

Les eaux superficielles qui sourdent du calcaire sont si fades et si lourdes à l'estomac qu'elles sont mauvaises pour tout le monde (hormis pour quelques hyperchlorhydriques) et même malsaines pour certains sujets. Ces eaux sont éminemment aptes à se saturer d'acide carbonique. En cet état, elles deviennent légères à la digestion. Leur composition se rapproche alors de celle des eaux de table du plateau central français, et on peut indéfiniment en user sans inconvénient.

Lorsque les eaux potables contiennent près de 0,10 de sulfate de chaux par litre, elles sont réputées crues ou séléniteuses; à 0,25, l'hygiène prescrit de les bannir de l'usage alimentaire. Cependant il y a des eaux minérales que notre organisme supporte relativement bien à des doses supérieures. Ainsi à Capvern la dose de sulfate de chaux est de 1,123 par litre; à Vittel, de 1,420; à Cransac et à Contrexéville, de 1,565; à Martigny, de 1,593; à Bagnères-de-Bigorre, de 1,836, et enfin à Aulus, de 1,861.

Cette tolérance tient à ce qu'elles renferment en même temps des bicarbonates alcalins, maintenus toujours en saturation par de l'acide carbonique en excès. Supprimons, en effet, ce dernier, en laissant la bouteille en vidange et débouchée, et aussitôt le bicarbonate se dissociera, rendant l'eau indigeste et de saveur détestable.

Ce point est à retenir, car en bicarbonatant légèrement les eaux séléniteuses de puits et autres et en les gazéifiant ensuite, on les rend supportables à nos organes gastro-intestinaux.

Rappelons à ce propos que les purgatifs salins dans lesquels il y a un petit excès de bicarbonate de soude saturé de gaz carbonique sont moins désagréables à prendre et mieux tolérés par l'estomac que lorsqu'ils sont simplement dissous dans l'eau ordinaire.

Tous ces exemples font ressortir le rôle considérable que joue le gaz carbonique en hydrologie. Quelques-uns justifient le nom qu'on lui donne parfois d'*agent grand minéralisateur*.

Séance du 16 juillet 1908.

PRÉSIDENCE DE M. BOULOUCH

Sur les arséniures de fer;

Par M. Em. VIGOUROUX.

Ces recherches constituent un premier travail capable de faire connaître, par voie chimique, quels sont les composés susceptibles d'être engendrés sous l'action directe de l'arsenic et du fer.

I. — Expériences susceptibles de former le corps $FeAs^2$.

a. Action des *vapeurs* d'arsenic sur le fer. — On prend un tube horizontal en verre contenant deux nacelles en porcelaine, l'une chargée d'arsenic, l'autre de fer réduit pur. Un courant lent d'hydrogène parcourt le tube pendant que le métal est porté graduellement à une température comprise entre 300° et 400°. On atteint facilement un point tel que l'arsenic entraîné par le courant d'hydrogène et venant passer sur le fer est lentement absorbé par cette dernière substance. Au bout de trois heures environ, il est mis fin à l'expérience, les nacelles sont abandonnées au refroidissement dans le courant gazeux, puis, les surfaces étant renouvelées par pulvérisation subséquente de la masse métallique, cette même opération est recommencée un certain nombre de fois.

Une quantité de 10 grammes de fer a pesé 21 gr. 458 après le premier passage d'arsenic, et dès le second, son poids atteint 34 gr. 227. Ensuite, de multiples passages ne font monter que de petites quantités le poids de la nacelle renfermant ce métal. En s'arrêtant lorsque ce dernier ne s'élève pas sensiblement, on trouve facilement par le calcul que l'augmentation totale de poids correspond approximativement à $FeAs^2$ qui exige $Fe = 27,15$ p. 100 et $As = 72,85$ p. 100.

L'analyse décèle en effet dans cette substance :

	I	II
Fer	28,41	28,64
Arsenic	70,42	71,12
	98,83	99,76

La proportion d'arsenic s'y trouve un peu faible, mais, en réitérant son action, on peut constater que, la température de la nacelle renfermant le métal étant maintenue le mieux possible vers le rouge naissant, il s'en absorbe encore une certaine quantité, bien que faible (autour de 0,1 p. 100 dans chaque opération) et cela, tant que sa proportion n'a pas atteint 72,85 p. 100.

Le résultat de cet essai est représenté par une poudre gris clair, non magnétique. La densité à zéro égale 7,05 (densité théorique : 6,25).

b. — De l'arsenic en poudre mélangé intimement avec du fer réduit est chauffé, comme précédemment, dans un courant lent d'hydrogène et à des températures comprises entre 350° et 400°. Le métalloïde est utilisé toujours en excès et, après une première opération, le contenu de la nacelle est additionné d'une nouvelle quantité d'arsenic dont une partie distille, comme dans les cas précédents, tandis que l'autre est absorbée par le métal. Lorsque la saturation de ce dernier paraît complète, la masse résiduelle pulvérulente, exempte d'arsenic libre, décèle à l'analyse :

	I	II
Fer	28,09	27,85
Arsenic	71,55	72,12
	99,64	99,97

c. Opération en *tube scellé*. — 3 grammes de fer réduit furent intimement mélangés à 8 grammes d'arsenic et le tout introduit dans un

tube en verre d'Iéna d'environ 15 centimètres de long, que l'on ferma à la lampe après y avoir fait le vide. Ce dernier, disposé dans un tube en fonte, fut chauffé aussi régulièrement que possible, sa partie inférieure étant portée vers le rouge naissant. Comme, après refroidissement, de l'arsenic se trouvait condensé à l'une des extrémités du tube, on agita ce dernier de façon à rétablir le contact des deux substances, à les ramener vers son milieu et l'on chauffa encore à une température sensiblement comprise entre 300° et 400°. On arriva ainsi à faire absorber au fer une nouvelle quantité d'arsenic et finalement, l'arsenic libre ayant été amené à se condenser à une extrémité du tube, on analysa la substance grise formée; sa proportion d'arsenic fut trouvée égale à 71,95 p. 100.

II. — Expériences susceptibles d'engendrer FeAs.

a. — Un mélange de fer réduit et d'arsenic en excès est chauffé vers 700°-800°, toujours dans une nacelle en porcelaine disposée dans un tube horizontal parcouru par de l'hydrogène. La combinaison a lieu avec incandescence; de l'arsenic distille. En répétant deux autres fois cette même opération, c'est-à-dire en chauffant environ deux heures la masse précédente, après l'avoir additionnée d'une nouvelle quantité d'arsenic et après avoir renouvelé les contacts à l'aide du mortier, on tombe sur une substance renfermant :

	I	II	Calculé pour FeAs
	—	—	—
Fer . .	42,96	43,19	42,70 p. 100
Arsenic.	56,82	56,49	57,30 —
	99,78	99,68	100,00

C'est une poudre gris clair; densité à zéro : 7,23 (densité théorique : 6,48); non magnétique.

b. — Le biarséniure de fer $FeAs^2$, disposé dans une nacelle en porcelaine et longtemps chauffé autour de 700°-800° dans un tube horizontal en verre dans lequel circule un courant d'hydrogène, perd peu à peu une certaine quantité d'arsenic. Dès que tout dégagement a cessé, le produit résiduel décèle à l'analyse :

	I	II	
Fer	42,27	42,64	p. 100
Arsenic.	57,53	57,25	—
	99,80	99,89	

Pour atteindre ce résultat, un poids de 4 grammes de $FeAs^2$ a dû être maintenu plusieurs jours à la température indiquée ci-dessus.

III. — Expérience susceptible de donner naissance à Fe^3As^2.

Un alliage d'arsenic titrant environ 65 p. 100 de ce dernier, disposé dans une nacelle en porcelaine et chauffé à une température voisine de 1400° à l'intérieur d'un tube en porcelaine parcouru par de l'hydrogène, a laissé dégager de l'arsenic et a abandonné une masse renfermant :

	I	II	Calculé pour Fe^3As^2	
Fer . .	53,02	52,43	52,79	p. 100
Arsenic.	48,45	47,74	47,21	—
	101,47	100,17	100,00	

C'est un corps fondu, blanc d'argent, densité à zéro : 7,38 ; sa densité théorique serait de 6,68. Non magnétique.

IV. — Expérience susceptible de former Fe^2As.

Un mélange intime de fer réduit : 66 grammes ; arsenic : 34 grammes est disposé dans une nacelle en porcelaine contenue à l'intérieur d'un tube de même nature parcouru par un courant d'hydrogène pur et sec. Le tout est chauffé dans un four à gaz capable de fournir une température de 1100°-1200°. Après refroidissement, le culot, d'homogénéité douteuse, est chauffé dans les mêmes conditions, après avoir été pulvérisé.

Le lingot, obtenu dans cette seconde opération, se présente sous l'état complètement fondu et avec une cassure lamellaire. Son titre est de :

Fer	70,00	p. 100
Arsenic.	29,20	—
	99,20	

Attaque par les acides. — *a*. Un fragment d'environ 7 grammes est placé à l'intérieur d'un petit panier de platine plongeant dans une solution aqueuse d'acide sulfurique commercial en renfermant 5 p. 100 : une attaque assez vive se produit à chaud. Au bout de quelques jours, toute action ayant cessé, les grains obtenus en effritant entre les doigts le morceau restant dans le panier accusent, après lavage et dessiccation, une proportion d'arsenic voisine de 36 p. 100. Cette proportion s'élève si l'on pulvérise la substance et l'on constate, de plus, qu'il ne passe que des traces d'arsenic dans la liqueur.

b. — Un poids de 10 grammes amené à l'état de poudre très fine est projeté dans une solution chaude d'acide chlorhydrique commercial en renfermant 15 p. 100. L'attaque, faible en commençant, s'accentue lorsqu'on porte le liquide à l'ébullition. Le gaz qui se dégage, brûle avec une flamme blanche indiquant la présence de l'arsenic. Après que tout dégagement a cessé, on lave le résidu solide à l'alcool, l'éther, puis on le sèche vers 150° dans un tube parcouru par de l'hydrogène sec.

Le produit obtenu est constitué par une poudre brillante, cristalline, d'aspect gris d'acier, non magnétique. Les résultats de son analyse sont les suivants :

	I	II	Calculé pour Fe^2As
	—	—	—
Fer . .	58,22 p. 100	57,75 p. 100	59,85
Arsenic.	41,66 —	»	40,15
	99,88		100,00

On voit qu'il paraît se former le corps Fe^2As en présence du fer en excès. Dans ce dernier cas, l'attaque par les acides a souillé les résidus obtenus d'une poudre noire, pyrophorique dont il est difficile de les débarrasser et qui élève leur teneur en arsenic.

Sur les arséniures de manganèse;

Par G. ARRIVAUT.

Lorsqu'on fait agir l'arsenic sur le manganèse, la réaction se produit avec incandescence dès la température de 500°, et l'on obtient une

masse plus ou moins frittée, généralement douée de fortes propriétés magnétiques.

L'étude détaillée de cette réaction m'a permis de caractériser trois arséniures définis : Mn^3As, Mn^3As^2 et MnAs.

I. Arséniure Mn^3As. — C'est le plus stable et celui qui se forme à haute température; je l'ai préparé soit par union directe des éléments, en chauffant du manganèse pur (1) avec un excès d'arsenic, au four Schlœsing et dans un courant d'hydrogène, soit en décomposant par la chaleur un arséniure plus arsénié, vers 1400°, toujours dans un courant d'hydrogène.

Voici les nombres trouvés dans l'analyse de deux échantillons obtenus en utilisant les modes de préparation indiqués :

	I		II		Calculé pour Mn^3As
Mn . . .	59,90	Mn	58,18	Mn	59,45
As . . .	40,05	As	41,05	As	40,55
	99,95		99,23		100,00

Propriétés. — Le corps formé se présente sous la forme d'une masse métallique fondue, souvent caverneuse et de couleur gris d'acier, très fragile, peu altérable à l'air et *non magnétique*. L'acide chlorhydrique l'attaque mal, mais l'acide azotique le dissout rapidement en dégageant des vapeurs nitreuses.

II. Arséniure Mn^3As^2. — Ce composé intermédiaire est le plus facile à obtenir par suite de sa formation à température moyenne, c'est-à-dire vers 700-800°, chaque fois que l'on met en présence du manganèse et de l'arsenic. J'ai opéré :

1° En faisant passer des vapeurs d'arsenic sur du manganèse pulvérisé et chauffé vers 700-800°. Au four Mermet, dans un tube en porcelaine parcouru par un courant d'hydrogène, je disposais deux nacelles, l'une contenant le manganèse, l'autre l'arsenic, et dans un ordre tel que le

(1) Métal aluminothermique; pour la préparation, voir *Procès-verbaux des séances de la Soc. des Sc. phys. et nat. de Bordeaux*, séance du 8 juin 1905 : *Contribution à l'étude des alliages de manganèse et d'antimoine.*

courant d'hydrogène entraînât sur le manganèse les vapeurs d'arsenic. Au bout de deux heures de chauffe, la nacelle contient une masse frittée dont le poids a presque doublé. Après l'avoir porphyrisée, je la soumettais une deuxième fois à l'action des vapeurs d'arsenic et ainsi jusqu'à poids constant, la température étant toujours de 700-800°.

2° En chauffant un mélange de manganèse et d'arsenic fraîchement distillé (1) en excès, toujours au four Mermet, vers 800° et dans un courant d'hydrogène. La réaction commence dès 500° avec incandescence.

3° En décomposant à 800° l'arséniure MnAs dans un courant d'hydrogène. Il se dégage de l'arsenic et il reste Mn^3As^2.

Voici les chiffres obtenus à l'analyse :

	I	II	III	Calculé pour Mn^3As^2
	—	—	—	—
Mn. . . .	53,15	52,30	53,00	52,38
As. . . .	46,70	47,67	46,34	47,62
	99,85	99,97	99,34	100,00

Propriétés. — Poudre grise, *très magnétique,* mal attaquée par l'acide chlorhydrique, soluble dans l'acide azotique avec dégagement de vapeurs nitreuses.

III. Arséniure MnAs. — Il correspond à la limite supérieure d'arséniuration du manganèse et n'est stable qu'au-dessous de 400-450°.

Je l'ai obtenu :

1° En faisant passer des vapeurs d'arsenic sur du manganèse ou mieux sur l'arséniure Mn^3As^2, au voisinage de 400°. Mais même en répétant l'opération un grand nombre de fois, on n'arrive jamais à saturer complètement le métal et à arriver exactement à MnAs qui doit être considéré comme une limite difficile à atteindre.

2° En chauffant ensemble les éléments porphyrisés. Mais, dans ce cas encore, on n'obtient que difficilement la saturation et seulement

(1) L'arsenic fraîchement distillé est brillant comme un miroir, mais il ternit rapidement par suite d'une légère oxydation. Il est absolument essentiel dans ces expériences de n'employer qu'un corps non oxydé, sans cette précaution, sa réduction par l'hydrogène donnerait de la vapeur d'eau qui serait réduite à son tour par le manganèse avec formation d'oxyde vert irréductible.

après un assez grand nombre de chauffes effectuées toujours en excès d'arsenic et au voisinage de 400° (1).

3° En tubes scellés. Pour arriver plus rapidement à la limite, il y a avantage à opérer sous pression et à chauffer plusieurs fois le mélange intime des corps en tubes scellés entre 400 et 500°, en ayant soin d'employer un grand excès d'arsenic. Après refroidissement, on trouve toujours le métalloïde localisé à une extrémité du tube, ce qui rend facile sa séparation de l'arséniure.

Voici quelques-uns des chiffres d'analyses obtenus dans ces trois séries d'essais.

	I	II	III	Calculé pour MnAs
Mn. . . .	44,60	43,47	42,69	42,30
As. . . .	55,13	56,50	57,25	57,70
	99,73	99,97	99,94	100,00

Propriétés. — Poudre gris clair, *très magnétique,* insoluble dans l'acide chlorhydrique, soluble dans l'acide azotique.

Remarques. — I. J'ai préparé aussi un certain nombre d'alliages titrant moins de 40 p. 100 d'arsenic, pensant obtenir l'arséniure Mn^2As, en enlevant l'excès de manganèse par un acide faible. Mais lorsqu'on effectue ce traitement, il se dégage des quantités considérables d'hydrogène arsénié, ce qui indique la présence d'un arséniure inférieur décomposable par les acides, en même temps qu'il se forme une matière noirâtre sur la nature de laquelle je reviendrai plus tard et dont la présence m'a jusqu'ici empêché d'isoler de cette manière l'arséniure Mn^2As.

II. L'arséniure MnAs peut être encore obtenu en faisant agir au rouge sombre le chlorure d'arsenic sur le manganèse. L'étude détaillée de cette réaction fera l'objet d'une communication ultérieure.

En résumé, en faisant réagir l'arsenic sur le manganèse et en variant les conditions d'expériences, j'ai pu isoler trois arséniures définis : Mn^2As, Mn^3As^2 et $MnAs$. Les derniers étant caractérisés par des propriétés magnétiques très accentuées.

(1) L'arsenic se volatilisant très lentement à 400°, il y a avantage à employer de l'arsenic amorphe qui se sublime à une température plus basse.

Sur les arséniures d'argent;

Par MM. VIGOUROUX et SANFOURCHE.

—

Bibliographie. — Les composés que l'argent peut former avec l'arsenic ont été étudiés par Descamps(1) en même temps qu'une série d'autres arséniures. En réduisant l'arséniate d'argent par le cyanure de potassium à basse température, il obtenait AgAs sous forme d'un culot blanc très dur, cassant qui, fondu dans le cyanure de potassium, perdait de l'arsenic en donnant un nouveau corps dont il n'indiquait pas la composition. Celui-ci, refondu à une température plus élevée, sous une couche d'acide borique, fournissait Ag^3As.

Descamps préparait encore divers arséniures de compositions inconnues, en faisant séjourner de l'arsenic métallique dans une solution de sulfate d'argent.

Gehlen, Berthier, Guetier (2), pensent avoir obtenu, par l'action de l'arsenic sur l'argent en fusion, des arséniures à 14 p. 100 d'arsenic, par conséquent correspondant à peu près à la formule Ag^4As qui en exige 14,8 p. 100, mais il est probable que ce n'étaient pas des composés définis.

Nous avons reproduit les expériences de Descamps, en réduisant l'arséniate d'argent par le cyanure de potassium à température aussi basse que possible; dans un premier essai, effectué au-dessous du rouge sombre, un peu d'arsenic s'est volatilisé au début, et il est resté une grenaille métallique fondue ne contenant que 10 p. 100 d'arsenic. Un autre essai effectué à température moins élevée encore (au-dessous de 300°) a abandonné, après épuisement par l'eau, un résidu spongieux grisâtre et peu homogène, où l'analyse a décélé 14 p. 100 d'arsenic. Ce nombre est fort éloigné des 41 p. 100 qu'exigerait la formule AgAs.

Les procédés de ces auteurs nous ayant conduit à des résultats douteux, il a été appliqué des méthodes nouvelles à l'étude des arséniures d'argent; nous avons ainsi obtenu, avec le corps Ag^3As, le composé Ag^6As, qui n'avait jamais été mentionné, et dont l'étude est

(1) Descamps, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. LXXXVI, p. 1022, année 1878

(2) *Encyclopédie chimique de Frémy*, art. *Argent*, p. 278.

rendue plus compliquée par suite de l'action toute particulière que la chaleur exerce sur lui.

ARSÉNIURE Ag^3As

Composition :

Ag =	81,20
As =	18,80
	100,00

PRÉPARATION. — Le composé Ag^3As se forme :

1° Par l'action du chlorure d'arsenic sur l'argent pur ou l'arséniure Ag^3As.

Un courant de vapeurs de chlorure d'arsenic porté à l'ébullition dans une cornue tubulée passe sur l'argent pulvérulent contenu dans une nacelle placée à l'intérieur d'un tube chauffé sur une grille à gaz. A une température inférieure à 700°, il commence à se déposer de l'arsenic sur le tube, et l'argent est attaqué en formant du chlorure d'argent, qui reste dans la nacelle. Le contenu de cette dernière, mis en digestion dans l'ammoniaque qui dissout le chlorure d'argent, abandonne un corps pulvérulent formé d'argent renfermant plus ou moins d'arsenic combiné, mais jamais plus de 5 p. 100.

En opérant vers 800°, l'action s'exerce d'une façon plus nette ; il apparaît toujours de l'arsenic libre dans le tube, et la masse fondue de chlorure d'argent englobe un lingot également fondu dont la teneur en arsenic va en augmentant, après chaque opération, jusqu'au nombre correspondant à la formule Ag^3As. Il n'est pas possible de remplacer ces attaques successives par une seule action prolongée du chlorure d'arsenic, le chlorure d'argent formé au bout de quelque temps arrêtant toute action ultérieure.

Après le premier passage, le produit obtenu présente la composition suivante :

Ag =	91,87
As =	7,25
	99,12

Après le second :

	I	II
Ag =	83,05	83,21
As =	15,25	15,83
	98,30	99,04

La troisième action du chlorure d'arsenic conduit à la formule Ag^3As :

	I	II	Calculé pour Ag^3As
Ag =	81,40	81,33	81,20
As =	18,00	18,21	18,80
	99,40	99,54	100,00

Ce titre une fois atteint, le chlorure d'arsenic agissant toujours dans les mêmes conditions n'élève plus la teneur du culot; il y a dépôt d'arsenic et formation de chlorure d'argent comme dans les expériences antérieures, et la masse d'arséniure ne fait que diminuer peu à peu sans changer de formule. 10 grammes de Ag^3As traités comme ci-dessus fournissent un lingot de 4 grammes englobé dans du chlorure d'argent fondu, et de composition :

	I	II
Ag =	80,70	81,13
As =	18,70	18,84
	99,40	99,97

Une dernière action réduit son poids à 0 gr. 900; l'analyse donne :

Ag = 81,37
As = »

de sorte que c'est la réaction inverse de la formule ci-dessus qui tend à se produire.

2° Ag^3As se forme encore en réduisant le chlorure d'argent par la vapeur d'arsenic. La réaction a lieu dans un tube horizontal, au sein d'une atmosphère de gaz carbonique produit par la décomposition de bicarbonate de sodium. L'arsenic en excès se dépose dans les parties froides de l'appareil, accompagné de gouttelettes de chlorure d'arsenic formé :

$$3AgCl + 2As = AsCl^3 + Ag^3As.$$

Il reste une masse fondue de chlorure d'argent qui n'a pas réagi, englobant un lingot métallique dont l'analyse décèle :

Ag = 80,44
As = 19,25
99,69

Ce qui correspond à la formule Ag^3As.

PROPRIÉTÉS. — Obtenu par l'un ou l'autre de ces deux procédés, l'arséniure Ag^3As forme des lingots parfaitement fondus, à surface blanche cristallisée, s'écrasant sous le choc du marteau, à cassure foncée et cristalline. Densité théorique : 9,09. Densité trouvée à 0° : 9,25 (1).

Chauffé dans un courant d'hydrogène, le composé perd son arsenic à partir de 300° et, avant d'atteindre 400°, il n'en retient plus que 4 ou 5 p. 100, qu'il abandonne sous l'action prolongée de la chaleur au rouge faible.

Le chlore l'attaque à chaud en donnant du chlorure d'arsenic et du chlorure d'argent. Le grillage à l'air ou l'oxygène au rouge naissant chassent complètement l'arsenic à l'état d'anhydride arsénieux.

Le soufre à l'ébullition le transforme en sulfures.

L'acide chlorhydrique ne manifeste pas d'action.

L'acide azotique étendu le dissout complètement.

L'acide sulfurique n'a d'effet qu'à l'état concentré et chaud; il se dégage du gaz sulfureux.

L'eau régale agit vivement à chaud; la solution, additionnée d'eau, précipite du chlorure d'argent.

Les alcalis et les carbonates alcalins sont sans effet sensible.

Le chlorate de potassium en fusion forme de l'arséniate de potassium et du chlorure d'argent.

Les nitrates alcalins fondus oxydent l'arséniure en le faisant passer à l'état d'arséniate d'argent.

ARSÉNIURE Ag^5As

Composition :

Ag =	87,80
As =	12,20
	100,00

PRÉPARATION. — Ce composé se forme par union directe de l'arsenic et de l'argent, dans certaines limites de température que nous verrons d'une façon détaillée en étudiant l'action de la chaleur. En général, si l'on chauffe dans un gaz inerte, à une température quelconque au-dessus du rouge sombre, un mélange d'argent et d'arsenic en

(1) DESCAMPS donne pour son produit la densité 9,51.

poudre, lorsqu'on atteint 500° environ, il y a combinaison avec fusion de la masse et départ de l'arsenic en excès. Il en est de même si l'on fait passer des vapeurs d'arsenic sur de l'argent chauffé. Mais l'action prolongée d'une température comprise entre 300° et 900° (températures approchées) a pour effet de détruire lentement le composé en faisant dégager son arsenic. Dans les cas où l'arséniure est formé à des températures supérieures à 900°, il est nécessaire de refroidir aussi rapidement que possible, afin d'éviter les températures moyennes qui le dissocient.

Le tableau suivant donne les résultats d'analyses de produits obtenus à des températures variées. Il est à remarquer que ceux qui s'écartent un peu de la formule par défaut d'arsenic ont précisément été soumis, soit à dessein, soit involontairement, à ces températures moyennes qui favorisent la dissociation.

		Ag	As	Total
Théorie pour Ag^3As		87,80	12,20	100,00
Vers 500° (grille à gaz)	I	87,50	11,90	99,40
	II	88,88	»	»
Vers 800° (grille à gaz)	I	88,34	12,07	100,41
	II	88,48	»	»
Vers 1100° (four à réverbère).	I	86,82	13,33	100,15
Le produit a été refroidi brusquement par projection dans l'eau	II	86,80	13,00	99,80
Vers 1450° (four Schlœsing)	I	88,90	»	»
	II	88,86	»	»
	III	87,34	»	»
	IV	86,77	»	»

Ces diverses opérations ont lieu dans des tubes de verre ou de porcelaine parcourus par un lent courant d'hydrogène.

Propriétés. — L'arséniure Ag^3As se présente en lingots d'un blanc mat, assez fragiles, à cassure grise et cristalline. Le produit obtenu vers 1100°, qui a été trempé à l'eau froide, est plus cassant que les autres, et sa section présente une texture à grain fin ressemblant à celle de l'acier.

Ce corps, chauffé aussi rapidement que possible, passe à l'état liquide vers 500°, avant d'avoir subi une altération sensible.

La densité théorique est 9,55; la densité à 0°, prise sur un échantillon titrant 88 p. 100 d'argent, est égale à 9,70.

L'action des divers réactifs est identique à celle qu'ils exercent sur l'arséniure Ag^3As. La propriété la plus remarquable consiste dans l'action de la chaleur, qui classe le composé Ag^6As dans la catégorie des rares corps se formant à une température supérieure à celle de leur décomposition.

Chauffé dans une atmosphère d'hydrogène, il commence à dégager de l'arsenic à partir de 300°; dans tous les cas où la température est comprise entre ce nombre et 900°, il y a dissociation, plus ou moins rapide, suivant les conditions de l'expérience. Dans une première opération, le composé pulvérisé a été maintenu pendant 12 heures entre 300° et 400°; sa teneur en argent est montée de 88 p. 100 à 95 p. 100. La température du rouge vif, maintenue pendant plusieurs heures, lui enlève encore 2 p. 100 d'arsenic, et l'amène finalement à 97,19 p. 100 d'argent.

Nous avons pensé qu'en prolongeant l'action de la chaleur, on pourrait arriver à lui faire perdre tout son arsenic. Aussi avons-nous fait une seconde expérience, en procédant d'une façon inverse: nous avons soumis l'arséniure en un seul lingot à l'action de la chaleur, mais en commençant par la plus haute température que la grille à gaz puisse donner (850°). Le dépôt d'arsenic s'est manifesté et a continué pendant toute une journée; au bout de 8 heures, le lingot qui, jusque-là, était resté liquide, était revenu à l'état solide, mais sans cesser de dégager de l'arsenic. Les dernières traces sont très difficiles à chasser, et il a fallu prolonger pendant 40 heures l'action de la chaleur (700° environ) pour y arriver. Le résidu qui, bien qu'à l'état solide, avait débordé hors de la nacelle en perdant le reste de son arsenic, présente toutes les propriétés de l'argent : couleur, malléabilité, etc... A l'analyse, il donne 99 p. 100 d'argent.

Nous avons formé et maintenu plusieurs heures à 1100° le produit dont l'analyse est mentionnée plus haut. Il n'a pas perdu d'arsenic, ce qui semble indiquer qu'à cette température il n'y a pas dissociation. Enfin à 1450°, les faits se passent de la même façon. Dans les deux cas, un refroidissement rapide paraît donc nécessaire pour éviter l'action décomposante des températures moyennes. Comme nous

l'avons indiqué, il est assuré, dans le premier cas, par l'immersion du composé dans l'eau froide; dans le second, par l'action d'un violent courant d'air froid sur le tube qui le contient.

MÉTHODE D'ANALYSE. — Le corps est attaqué par l'acide azotique étendu, qui le dissout complètement; après avoir chassé par ébullition la plus grande partie de l'acide en excès, on étend d'eau et précipite l'argent par l'acide chlorhydrique. Dans la liqueur filtrée et concentrée, l'arsenic est dosé à l'état d'arséniate ammoniaco-magnésien.

I. Action du trichlorure d'antimoine sur le nickel;

Par E. VIGOUROUX.

Le nickel pulvérulent, soumis à l'action des vapeurs de trichlorure d'antimoine, est susceptible de fixer ce métalloïde : la réaction donne toujours naissance à du chlorure $NiCl^2$ et, dans des conditions particulières, il y a formation d'un anneau d'antimoine.

L'obtention d'antimoniures définis est malaisée aux températures élevées; l'attaque étant très vive, l'alliage se trouve souvent complètement détruit avant d'avoir atteint une composition fixe; de plus, s'il est amené à fusion, l'action du chlorure n'est plus que superficielle.

Nous dirigeons des vapeurs de chlorure d'antimoine sur du nickel réduit placé dans une nacelle en porcelaine, à l'intérieur d'un tube horizontal de même nature. Le métal est porté à 1450° à l'aide d'un four à chalumeau. La réaction s'effectue avec incandescence; un peu d'antimoine se dépose dans le tube. Si l'on refroidit brusquement après une demi-heure de chauffe, on ne retrouve, entourés de chlorure de nickel anhydre, que quelques grains à texture cristalline, non magnétiques, gris de fer, de composition :

	I	II	
Nickel	59,90	60,23	p. 100
Antimoine	39,70	39,05	—
	99,60	99,28	

Ces proportions ne se retrouvent pas, lorsque l'on opère vers 1200°; le produit est alors une poudre cristalline, grise, contenant 44,40 p. 100 d'antimoine.

Dans une nouvelle série d'expériences, entreprise avec un poids initial de dix grammes de nickel porphyrisé et parfaitement réduit, le métal a été soumis vers 1000°, à trois reprises différentes, à l'action des vapeurs de trichlorure d'antimoine. Entre chaque opération, l'antimoniure était lavé et porphyrisé. La fusion n'a pas été obtenue et il ne s'est pas déposé d'antimoine dans le tube.

La production du chlorure de nickel diminue d'une opération à l'autre; après le premier passage, la substance est encore légèrement magnétique, propriété qui disparaît dès la deuxième; la troisième fournit, après élimination du chlorure métallique par l'eau, une poudre brune décelant à l'analyse:

	I	II	
	—	—	
Nickel	42,32	43,01	p. 100
Antimoine	57,14	56,35	—
	99,46	99,36	

Ces premiers essais montrant que la proportion d'antimoine, capable de se fixer sur le nickel, est susceptible d'augmenter lorsque l'on abaisse la température des expériences, nous avons recherché quel pouvait être l'antimoniure riche, se formant à la plus basse température possible.

A cet effet, nous avons soumis de nouveau à l'action du chlorure, après porphyrisation, l'alliage à 57 p. 100 d'antimoine. Les expériences sont effectuées dans un tube de verre sur une grille à gaz; le produit formé est abandonné au refroidissement dans la vapeur même du trichlorure. Nous opérons ainsi, dans un intervalle de température allant de 800°, température maxima obtenue à notre grille à gaz, à 230°, ce qui correspond à l'ébullition du trichlorure d'antimoine. Le premier passage fournit, avec le chlorure de nickel, une poudre cristalline, rouge violacée, à 60 p. 100 d'antimoine; il ne se libère pas d'antimoine.

Les opérations subséquentes montrent que la quantité de chlorure de nickel élaborée diminue d'une expérience à la suivante, et que lorsque l'antimoniure contient 67 p. 100 d'antimoine, ce dernier

commence à être mis en liberté, la production de chlorure de nickel étant alors très faible.

Cette proportion de 67 p. 100 d'antimoine n'a pu être dépassée; l'analyse fournit, en effet, les chiffres suivants, pour les quatre derniers passages :

	I	II	III	IV	
Nickel. . .	34,07	33,75	32,52	32,75	p. 100
Antimoine.	65,48	66,15	67,25	67,15	—
	99,55	99,90	99,77	99,90	

Nous nous sommes alors trouvé en présence d'une poudre brillante cristalline, rouge violacée, dont la composition correspond à NiSb qui exige:

Calculé pour NiSb.		
Nickel	32,85	p. 100
Antimoine	67,15	—
	100,00	

Ces résultats étant acquis, il nous a été facile, en opérant sur la grille à gaz, d'obtenir le composé NiSb par l'action du trichlorure d'antimoine sur le nickel pulvérulent; nous avons alors trouvé que la température de 800° est la plus favorable à la formation de ce composé; la réaction s'effectue avec incandescence; il n'y a cependant pas fusion de la masse.

Cet antimoniure artificiel, NiSb, correspond au nickel antimonial, naturel, ou Breithauptite; comme ce dernier, il présente un éclat violacé, tout particulier.

Conclusions. — *a*). Le nickel pulvérulent, soumis à l'action des vapeurs de trichlorure d'antimoine, à température élevée, forme des corps non magnétiques, dans lesquels la proportion la plus faible d'antimoine fixée est de 39 p. 100 (Ni^3Sb). Ces composés s'enrichissent en antimoine à mesure que l'on abaisse la température d'attaque; mais ils ne peuvent toutefois en contenir plus de 67 p. 100.

b) Maintenus à 800° dans le chlorure d'antimoine, le nickel ou les alliages de nickel et d'antimoine à moins de 67 p. 100 d'antimoine, se transforment en NiSb, composé dont la teneur n'a pu être élevée, sous l'action du chlorure volatil, quelle que soit la température mise en œuvre.

II. Antimoniures de nickel;

Par E. VIGOUROUX.

—

Dans une précédente étude, nous avons montré que le nickel, en présence du trichlorure d'antimoine, fournissait un alliage de composition NiSb.

Des expériences dans lesquelles nous avons fait agir directement les deux composants, soit en les fondant ensemble, soit en soumettant le nickel à l'action des vapeurs d'antimoine, nous ont amené à étudier de nouveau cette combinaison.

1° Température de combinaison du nickel et de l'antimoine. — Des mélanges pulvérulents, en proportions déterminées, de nickel parfaitement réduit et d'antimoine, placés dans des tubes à essais, ont été chauffés à des températures croissantes.

Une pince thermo-électrique, plongeant dans de la magnésie contenue dans un tube semblable aux précédents et chauffé dans les mêmes conditions, permettait d'estimer la température approchée. Quelle que soit la proportion des deux substances, on observe l'incandescence au voisinage de 500°. Cette dernière est particulièrement vive pour des quantités de 1 gramme de nickel et 2 grammes d'antimoine, ce qui correspond environ à NiSb. Lorsque la proportion de ce dernier est plus faible, la réaction ne diminue guère en intensité, mais elle apparaît beaucoup moins vive dès que la teneur en antimoine surpasse celle exigée par la formule NiSb.

2° Effet de la chaleur sur les alliages riches en antimoine en présence de l'hydrogène. — Un mélange de nickel et d'antimoine, préparé à 95 p. 100 de ce dernier, porté à 500° de façon à obtenir l'incandescence, puis porphyrisé, a été disposé dans une nacelle, à l'intérieur d'un tube en verre horizontal parcouru par un courant d'hydrogène et amené progressivement jusqu'à 900°. Dès 450°, on a observé le départ d'un peu d'oxyde d'antimoine; un anneau métallique a commencé à se former vers 700°. Après avoir été maintenu plusieurs heures à 900°, l'alliage contenait encore 88,90 p. 100 d'antimoine.

Si, dans une opération consécutive, on élève peu à peu la température jusqu'à 1200°, on amène une décomposition assez rapide du corps précédent, qui prend une teinte violacée. Fragmenté, puis maintenu de nouveau à 1200°, il nous a fourni un culot donnant à l'analyse :

Nickel.	33,27	p. 100
Antimoine. . . .	66,89	—
	100,16	

Soit NiSb.

Différents essais semblables, effectués par nous, confirment les résultats précédents et nous permettent de conclure que tous les alliages à plus de 67 p. 100 d'antimoine perdent de ce corps dans l'hydrogène et s'y transforment en NiSb, corps de couleur rouge violacée, fondant vers 1100° sans décomposition. Ainsi, un mélange riche en antimoine, maintenu dans l'hydrogène à 1200°, nous a fourni, dès la première opération, le composé NiSb.

L'alliage NiSb ainsi obtenu, maintenu dans l'hydrogène de 1200 à 1400°, ne s'est pas sensiblemeut décomposé. Vers 1450°, il a perdu de l'antimoine, mais lentement. Ainsi cette température, maintenue une demi-heure environ, a enlevé à NiSb les proportions d'antimoine ci-dessous indiquées :

Après la première opération

Nickel.	36,85	p. 100
Antimoine. . . .	63,75	—
	100,60	

Après la seconde :

Nickel.	39,25	p. 100
Antimoine. . . .	60,45	—
	99,70	

Après la troisième :

Nickel.	42,36	p. 100
Antimoine. . . .	57,73	—
	100,09	

En somme, un temps d'arrêt sensible apparaît dans la décom-

position des antimoniures de nickel, et cet arrêt correspond à la formule NiSb.

3. Action de la vapeur d'antimoine sur le nickel. — Le composé NiSb a été également préparé en soumettant vers 1300°, du nickel pulvérulent à l'action des vapeurs d'antimoine, entraînées par un courant d'hydrogène. A cet effet on a disposé dans un tube en porcelaine deux nacelles; la première contenant de l'antimoine, la seconde du nickel. Après un refroidissement rapide de l'appareil, on a retrouvé dans la seconde nacelle un culot rouge violacé qui a fourni à l'analyse :

Nickel.	32,15 p. 100
Antimoine.	67,42 —
	99,57

Soit NiSb.

Propriétés de l'antimoniure NiSb. — De couleur rouge violacée, non magnétique, fondant vers 1100°, ce corps se présente généralement sous forme de lingots fragiles, à texture cristalline; obtenu par l'action du trichlorure d'antimoine sur le nickel à 800°, il est constitué par des cristaux pulvérulents. Sa densité trouvée à 0° : 7,702 est supérieure à la densité théorique 7,31.

Le chlore l'attaque avec une vive incandescence, à partir du rouge naissant; des fumées de chlorure d'antimoine se dégagent.

L'oxygène provoque également l'incandescence, vers la même température; il y a production de fumées d'oxyde d'antimoine.

Le soufre l'altère, avant d'entrer en ébullition, sans incandescence.

L'acide chlorhydrique, même concentré et bouillant, est sans effet.

L'acide sulfurique n'a d'effet qu'à l'état concentré et chaud; il y a dégagement d'anhydride sulfureux et formation d'un dépôt d'oxyde d'antimoine.

L'acide azotique étendu, dont l'action est légère à froid, l'attaque assez vivement lorsqu'on élève sa température; à l'état concentré et chaud, il le décompose rapidement et complètement avec dégagement de vapeurs nitreuses et dépôt d'anhydride antimonique.

Les alcalis en solution ou fondus n'ont pas d'effet sensible.

L'eau régale ordinaire attaque le corps complètement, même à froid, en abandonnant également de l'anhydride antimonique.

Avec les carbonates ou les azotates alcalins fondus, l'attaque est longue et difficile.

Le chlorate de potassium fondu ne produit qu'une très légère oxydation superficielle, avant sa décomposition; mais, dès que cette dernière commence, l'antimoniure s'oxyde avec incandescence.

ANALYSE. — Les alliages sont mis en solution à l'aide d'eau régale étendue, faible en acide azotique.

La liqueur, fortement diluée, est précipitée à l'ébullition par l'hydrogène sulfuré; une filtration sépare le sulfure d'antimoine qui, traité par l'acide azotique fumant, produit l'antimoniate d'antimoine. Ce corps, calciné et pesé, fournit la teneur en antimoine.

La solution ne contenant que le nickel, additionnée d'acide sulfurique, est évaporée à sec; le résidu est redissous à l'aide d'un peu d'acide sulfurique et la liqueur étendue est fortement additionnée d'ammoniaque. Ce liquide alcalin est soumis à l'électrolyse.

CONCLUSIONS. — 1. Le nickel et l'antimoine se combinent avec incandescence autour de 500°.

2. Les alliages de nickel et d'antimoine contenant plus de 67 p. 100 de ce dernier, maintenus vers 1200° dans l'hydrogène, s'y transforment facilement en NiSb.

3. Les vapeurs d'antimoine, entraînées par l'hydrogène sur le nickel, vers 1200° ou mieux 1300°, fournissent le même composé.

D'un composé retiré de certains alliages de cobalt et d'antimoine;

Par F. DUCELLIEZ.

Ce premier travail sur les alliages de cobalt et d'antimoine comprend l'étude chimique de ceux dont la teneur en antimoine est supérieure à 67 p. 100; les seuls qui sont magnétiques, à la température ordinaire. Leur fusion est obtenue dans des nacelles en magnésie placées à l'intérieur de tubes en porcelaine parcourus par un lent courant d'hydrogène.

D'après une expérience de Gehlen, le cobalt et l'antimoine sont susceptibles de se combiner avec incandescence. Pour nous rendre compte de ce fait, nous plaçons dans des tubes à essais divers mélanges pulvérulents de ces deux corps, le cobalt étant bien réduit, et nous en élevons progressivement la température à l'aide d'un bain de sable. Vers 500°, l'incandescence se produit pour tous les mélanges; elle est particulièrement vive et amène la fusion complète pour une teneur en antimoine de 67 p. 100; d'autre part, elle est moins accentuée lorsque la composition en antimoine est supérieure à ce nombre, que lorsqu'elle lui est inférieure : dans ce dernier cas, le produit présente l'aspect d'une masse frittée, cristalline, grise, complètement attaquable par l'acide azotique, laissant un résidu cristallin sous l'action des acides sulfurique et chlorhydrique. Aussi, les mélanges de cobalt et d'antimoine fournissent-ils facilement, dans les foyers ordinaires, des culots fondus homogènes. Cependant, lorsque la teneur est inférieure à 30 p. 100 d'antimoine, la fusion complète n'est obtenue qu'au four à chalumeau Schlœsing.

1. Un premier culot, formé en fondant un mélange pulvérulent à 10 p. 100 d'antimoine, donne à l'analyse :

	Culot I
Cobalt	90,32
Antimoine	9,02
	99,34

Très magnétique, dur, il contient des géodes à tout petits pointements cristallins. Il peut êre broyé au mortier d'Abich, la poussière, tamisée, est mise en digestion soit avec de l'acide sulfurique à 20 p. 100, soit avec de l'acide chlorhydrique étendu de moitié :

a) L'acide sulfurique met en solution du cobalt et de l'antimoine :

Après plusieurs attaques successives, précédées de porphyrisation, on obtient un produit d'aspect noirâtre, non magnétique, en quantité juste suffisante pour l'analyse; celle-ci fournit :

Cobalt	34,28
Antimoine	65,83
	100,11

b) A l'aide de l'acide chlorhydrique, on isole un résidu, de même apparence et en aussi faible quantité. Les analyses donnent :

	I	II
Cobalt	33,82	33,03
Antimoine	66,38	66,24
	100,20	99,27

2. Une deuxième fusion, opérée sur un mélange à 20 p. 100 d'antimoine, fournit une masse brillante, grise, moins magnétique, mais plus fragile que la première, contenant :

	Culot II
Cobalt	80,54
Antimoine	19,34
	99,88

a) L'acide sulfurique à 20 p. 100 et bouillant, agissant sur le culot finement fragmenté, met en solution du cobalt et de l'antimoine, et fournit, après une longue attaque, une poudre gris foncé non magnétique, contenant 65 p. 100 d'antimoine. Cette teneur est modifiée par des opérations subséquentes, qui ne laissent que la quantité de matière nécessaire à l'analyse ; elle est finalement :

	I	II
Cobalt	33,01	32,96
Antimoine	66,76	67,05
	99,77	100,01

b) La composition du produit, abandonné sous l'influence de l'acide chlorhydrique étend u de moitié et bouillant, est :

	I	II
Cobalt	32,92	33,19
Antimoine	67,10	67,02
	100,02	100,21

Du cobalt et de l'antimoine entrent en solution.

3. Une troisième chauffe amène la fusion d'un mélange à 70 p. 100 de cobalt; le culot obtenu, auquel l'analyse assigne :

	Culot III
Cobalt	70,15
Antimoine	29,38
	99,53

diffère du précédent par sa plus grande fragilité; il est moins attiré que lui par l'aimant.

a) Le corps que l'on en retire par l'action de l'acide sulfurique a pour composition :

	I	II
Cobalt	33,14	32,56
Antimoine	66,45	67,66
	99,59	100,22

b) L'acide chlorhydrique sépare un résidu de teneur :

	I	II
Cobalt	33,75	32,35
Antimoine	66,26	67,27
	100,01	99,62

Ces produits isolés, non magnétiques, représentent une très faible fraction du corps traité; du cobalt et de l'antimoine passent en solution.

Nous sommes donc arrivés, dans ces trois premiers essais, en continuant les attaques jusqu'à ce qu'il ne reste plus que la matière nécessaire à l'analyse, à des résidus non magnétiques, contenant environ 67 p. 100 d'antimoine.

Comme suite à ces expériences, des mélanges pulvérulents contenant

respectivement environ 40, 50, 60 p. 100 d'antimoine, sont fondus et analysés; leur composition est :

	Culot IV	Culot V	Culot VI
	—	—	—
Cobalt.	58,14	50,83	40,12
Antimoine. . . .	40,90	49,50	59,38
	99,04	100,33	100,50

Ces lingots sont brillants, gris clair, à section cristalline; leur magnétisme diminue et leur fragilité devient plus grande, tandis que leur teneur en antimoine augmente.

Ils sont mis en digestion, comme les précédents, soit avec de l'acide sulfurique à 20 p. 100, soit avec de l'acide chlorhydrique étendu de son volume d'eau. Ces attaques sont toujours faites à plusieurs reprises, d'abord sur le culot fragmenté, puis sur les résidus porphyrisés. On arrive rapidement à un résidu de teneur en antimoine voisine de 65 p. 100, légèrement magnétique, mais les opérations sont continuées jusqu'à ce que le résidu ne soit plus magnétique, ce qui est fort long et amène à l'obtention d'un antimoniure défini. Il entre en solution beaucoup de cobalt et très peu d'antimoine pour les culots IV et V; le culot VI, dont la composition se rapproche cependant de celle du résidu à obtenir, laisse de l'antimoine se dissoudre en plus forte proportion. Le poids du composé obtenu représente une partie plus forte du culot attaqué que dans nos trois premiers essais; la proportion en augmente avec la teneur en antimoine.

Les analyses nous fournissent les résultats suivants :

a) Après attaque par l'acide sulfurique du résidu non magnétique, provenant des culots :

	IV	V	VI
	—	—	—
Cobalt.	34,07	34,09	33,91
Antimoine. . . .	66,30	65,18	66,24
	100,37	99,27	100,15

Ces chiffres ne sont pas sensiblement modifiés par une nouvelle opération; nous trouvons :

	IV	V	VI
	—	—	—
Cobalt.	33,19	33,23	33,07
Antimoine. . . .	66,68	66,13	66,48
	99,87	99,36	99,55

b) Pour l'acide chlorhydrique, les chiffres d'analyse se rapportant au résidu non magnétique provenant des mêmes culots, sont :

	IV	V	VI
	—	—	—
Cobalt	34,14	33,50	33,74
Antimoine	66,45	66,60	66,46
	100,59	100,10	100,20

On trouve après une nouvelle attaque :

	IV	V	VI
	—	—	—
Cobalt.	33,10	33,13	33,32
Antimoine	66,18	66,92	67,13
	99,28	100,05	100,45

Le corps isolé dans tous ces essais a donc une composition voisine de CoSb, qui exige :

Composition calculée pour CoSb	
Cobalt	32,96
Antimoine	67,04
	100,00

Un culot est fait dans la proportion de cette formule; sa teneur trouvée est :

	Culot VII
	—
Cobalt	33,33
Antimoine	66,14
	99,47

Il est particulièrement fragile et cristallin. Broyé, il nous permet d'isoler rapidement par l'acide chlorhydrique une quantité notable de

cristaux, de composition correspondant à CoSb qui, ajoutée aux résidus précédents, nous facilite l'étude des propriétés physiques et chimiques de l'antimoniure cité.

PROPRIÉTÉS DE L'ANTIMONIURE CoSb. — Ce corps se révèle sous la forme d'une poudre brillante, gris de fer, nettement cristalline, se ternissant à l'air, non magnétique, fondant vers 1200°. Sa densité prise à 0° = 8,12, est plus forte que sa densité théorique : 7,25 (Densité Sb = 6,72).

Maintenu à température élevée dans un courant d'hydrogène, il commence à perdre de l'antimoine à 1450°. Le lingot résiduel est magnétique. Après une longue opération, faite vers 1500°, il titrait 52 p. 100 d'antimoine; porphyrisé et attaqué, comme les culots précédents, par l'acide chlorhydrique, il nous fournit un résidu cristallin, non magnétique, auquel l'analyse assigne la composition :

	Après la 3e attaque.	Après la 4e attaque.
Cobalt	32,78	32,52
Antimoine	67,70	67,76
	100,48	100,28

Soit CoSb.

Chauffé dans le chlore, ce corps donne lieu à un vif dégagement de chaleur; du chlorure d'antimoine distille. Avec l'oxygène il y a incandescence et départ de fumées d'oxyde d'antimoine. Le soufre l'attaque aussi, vivement, avant de bouillir. L'acide chlorhydrique étendu n'a pas d'action (lorsque le composé est oxydé, il y a attaque momentanée); concentré et bouillant, il le dissout très lentement. L'acide sulfurique étendu n'a pas d'effet; concentré et chaud, il produit une réaction vive avec dégagement d'anhydride sulfureux et dépôt d'oxyde d'antimoine. L'acide azotique, étendu ou concentré, met rapidement le cobalt en solution et laisse un dépôt d'oxyde d'antimoine; l'eau régale l'attaque très vivement, la solution est complète. Les alcalis en solution n'ont pas d'effet; fondus, ils détruisent le corps, en donnant un dépôt d'oxyde de cobalt. Les carbonates alcalins en fusion ne l'attaquent que difficilement. Le chlorate de potassium l'amène à l'incandescence au moment de sa décomposition. L'azotate de potassium fondu a sur lui une action lente.

Le trichlorure d'antimoine attaque, mais ne change pas la composition de CoSb de 700 à 1450°. L'action est très faible si l'on ne dépasse pas sensiblement 800°; aux températures élevées CoSb est rapidement détruit. La réaction produit, dans tous les cas, du chlorure de cobalt et un dépôt d'antimoine :

$$2SbCl^3 + 3CoSb = 3CoCl^2 + 5Sb.$$

De 600 à 700°, le trichlorure d'antimoine tend à fixer sur CoSb une petite quantité d'antimoine; l'opération amène encore la formation de chlorure de cobalt, et de l'antimoine est mis en liberté. Ainsi dans une série d'expériences dans lesquelles le chlorure volatil est dirigé un grand nombre de fois sur le composé CoSb, dans l'intervalle de température indiquée, nous obtenons un produit exempt d'antimoine libre, mais non homogène. Il est en effet facile d'en séparer par lévigation d'une partie lourde, abondante, fournissant à l'analyse 66,24 d'antimoine et correspondant par conséquent à CoSb non attaqué, une partie plus légère contenant 71,03 d'antimoine.

Analyse. — Après dissolution du corps dans l'eau régale faible en acide azotique, la liqueur, fortement étendue, est précipitée à l'ébullition par l'hydrogène sulfuré. Le sulfure d'antimoine, séparé par filtration, est transformé par l'acide azotique fumant en antimoniate d'antimoine qui est calciné, puis pesé. La liqueur filtrée, additionnée d'acide sulfurique, est évaporée à sec; du poids de sulfate métallique obtenu, on déduit celui du cobalt.

Conclusions. — 1. Les alliages de cobalt et d'antimoine de teneur, en antimoine inférieure à 67 p. 100 sont seuls magnétiques ; ils abandonnent, sous l'action prolongée des acides sulfurique ou chlorhydrique, un corps de formule définie CoSb, dénué de propriétés magnétiques.

2. Le composé CoSb est susceptible de perdre de l'antimoine à température élevée en donnant des lingots magnétiques dont on peut isoler de nouveau la combinaison CoSb.

Ces faits tendent à prouver que les alliages cobalt-antimoine à moins de 67 p. 100 d'antimoine ne contiennent qu'un seul composé défini : CoSb.

Sur différents modes d'obtention de l'antimoniure de cobalt CoSb;

Par F. DUCELLIEZ.

Dans notre précédente communication nous avons montré que l'on peut isoler de certains alliages de cobalt et d'antimoine la combinaison CoSb.

Ce composé peut encore s'obtenir :

I. En maintenant à 1200°, dans un courant d'hydrogène, des alliages de cobalt et d'antimoine contenant plus de 67 p. 100 d'antimoine.

Un mélange effectué à 97 p. 100 d'antimoine est porté à 500°, de façon à obtenir la combinaison, puis porphyrisé. La matière première ainsi préparée, isolée dans un courant d'hydrogène, a été soumise à des températures croissantes. Nous avons constaté, dans une première série d'expériences effectuées dans un tube de verre, sur la grille à gaz, le début de la formation d'un anneau d'antimoine vers 700°. Ce début de décomposition se fait toujours à 700°, lorsque les alliages contiennent plus de 80 p. 100 d'antimoine. Le lingot provenant de ces opérations, finement fragmenté, est placé dans une nacelle en porcelaine contenue dans un tube de même nature, parcouru par un courant d'hydrogène, et chauffé au four à gaz. Des opérations successives faites à des températures croissantes montrent que l'antimoine ne distille abondamment que vers 1200° sans entraîner de cobalt. Nous obtenons, après avoir maintenu dix heures la température de 1200°, un nouveau culot titrant 78,81 p. 100 d'antimoine.

Une nouvelle chauffe semblable, effectuée sur le corps précédent porphyrisé, amène encore la distillation de l'antimoine; on trouve un bouton métallique auquel l'analyse assigne la composition :

Cobalt	29,80
Antimoine	70,17
	99,97

Par un traitement subséquent, on produit un alliage gris fer brillant,

particulièrement fragile, se réduisant en poussière cristalline sous la seule pression des doigts ; il contient:

Cobalt	33,07
Antimoine.	66,85
	99,92

composition correspondant à CoSb.

Un nouveau traitement ne libère alors que des traces d'antimoine ; l'aspect du culot n'est pas modifié, sa teneur en antimoine trouvée est 66,88 p. 100 (1).

II. En faisant agir, à une température voisine de 1300°, de l'antimoine en vapeur, entraîné par un léger courant d'hydrogène, sur du cobalt bien réduit ou sur les alliages à moins de 67 p. 100 d'antimoine.

Deux nacelles, l'une contenant 1 gramme de cobalt, l'autre, un grand excès d'antimoine, sont placées dans un tube en porcelaine ; un léger courant d'hydrogène est susceptible d'amener les vapeurs d'antimoine au contact du cobalt. Le tout est maintenu plusieurs heures à 1300° environ, au moyen d'un four à gaz, puis refroidi par un rapide courant d'hydrogène, exempt de vapeurs d'antimoine, à l'intérieur du tube ; à l'extérieur, par l'air froid, puis par l'eau.

Le cobalt est alors transformé en un alliage pesant 3 gr. 07, présentant l'aspect ordinaire de CoSb. Sa composition calculée:

Cobalt	1gr »
Antimoine.	2,07
	3,07

correspond à :

Cobalt	32,57
Antimoine	67,43
	100,00

soit CoSb

L'analyse confirme ce résultat, elle donne:

Cobalt	33,07
Antimoine.	67,85
	100,92

(1) La température de 1200° correspond justement à la fusion du composé CoSb.

Il est nécessaire d'éviter par un courant d'hydrogène assez vif le dépot de l'antimoine auprès de la nacelle; cette facile condensation, même dans les parties chaudes, qui indique probablement la formation momentanée d'hydrogène antimonié, empêche de prendre pour le début des opérations la température de 700° à laquelle l'antimoine est déjà susceptible de se déplacer dans l'hydrogène.

III. Par l'action du trichlorure d'antimoine sur le cobalt. *a)* Une nacelle contenant du cobalt bien réduit est placée daus un tube de verre horizontal, parcouru momentanément par un courant d'hydrogène, puis ce gaz est chassé par des vapeurs de chlorure d'antimoine. On élève progressivement la température; à 600°, du chlorure de cobalt commence à se déposer près de la nacelle, mais la réaction n'est vive que vers 800°; à cette température apparaît au-dessus du métal soumis à l'expérience une flamme livide.

Après refroidissement dans l'hydrogène, on retrouve dans la nacelle une masse qui abandonne sous l'action de l'eau une poussière cristalline gris clair, tandis que du chlorure de cobalt passe en solution. Cette matière cristalline est encore influencée par l'aimant, qui est susceptible d'en attirer un tiers environ; traitée par l'acide chlorhydrique étendu, elle abandonne des cristaux donnant à l'analyse :

	I	II
Cobalt.	33,80	33,25
Antimoine.	66,28	66,90
	100,08	100,15

soit CoSb.

b) Dans une série d'expériences effectuées de 700 à 800°, du cobalt est soumis à l'action du chlorure d'antimoine, comme antérieurement, mais sans employer l'hydrogène; ensuite, après lavage et porphyrisation de la matière obtenue, celle-ci est remise en expérience; une opération a environ la durée de deux heures.

Après le deuxième passage du chlorure volatil, le produit n'est plus magnétique. Il fournit à l'analyse successivement :

	Après la 3e opération	Après la 4e opération
Cobalt.	33,27	32,78
Antimoine.	66,14	66,29
	99,41	99,07

Cette composition, qui correspond à CoSb, ne peut être dépassée si l'on maintient la température au-dessus de 700° ; le produit est une poudre gris fer, nettement cristalline.

Dans cet intervalle de température fort peu d'antimoine se dépose dans le tube et seulement lorsque la composition de l'alliage est voisine de CoSb. Le poids de matière obtenu finalement pour 10 grammes de cobalt est : 11 gr. 52, ce qui vérifie approximativement la formule :

$$5Co + 2SbCl^3 = 2CoSb + 3CoCl^2$$

qui exige, pour 10 grammes de cobalt, 12 gr. 14 de CoSb.

La température de 800°, à laquelle l'action est vive et qui n'amène pas la fusion de l'antimoniure, nous paraît particulièrement favorable à la préparation de CoSb.

c) Si l'on opère à des températures plus élevées, le métal ou l'alliage élaboré subit une attaque d'autant plus rapide que la température est plus haute, il se dépose de l'antimoine dans le tube ; au-dessus de 1200°, la difficulté de l'expérience s'accroît encore du fait de la fusion du corps. Toutefois, les deux résultats précédents se retrouvent seuls ; on obtient : soit CoSb en opérant au-dessous de 1200° environ, soit si l'on dépasse 1200° un alliage magnétique susceptible d'abandonner le composé CoSb sous l'influence de l'acide chlorhydrique ; ce dernier résultat était à prévoir au-dessus de 1450°.

Le composé CoSb est donc toujours formé au-dessus de 700°, lorsque l'on fait agir le trichlorure d'antimoine sur le cobalt.

d) Les alliages de cobalt et d'antimoine à moins de 67 p. 100 d'antimoine préparés par nous, porphyrisés et maintenus à 800° dans la vapeur de trichlorure d'antimoine, nous ont fourni l'antimoniure CoSb.

Conclusions. — Le composé CoSb s'obtient : 1. En maintenant à 1200° des lingots de cobalt et d'antimoine contenant plus de 67 p. 100 d'antimoine.

2. En faisant agir à 1300° de l'antimoine en vapeur sur le cobalt pulvérulent.

3. Par l'action à 800° du trichlorure d'antimoine sur le cobalt pulvérulent ou sur les alliages à moins de 67 p. 100 d'antimoine.

Les limites extrêmes de température où ces opérations paraissent pouvoir s'effectuer sont 700 et 1450°.

Les deux premières préparations sont susceptibles de donner le

corps, sous forme d'un culot fondu, cristallin, particulièrement fragile; la dernière le fournit ayant l'apparence d'une poudre cristalline; il doit toujours être dépourvu de propriétés magnétiques.

On reconnaît que le composé ainsi préparé possède les propriétés chimiques précédemment indiquées.

4. Des opérations incomplètes ou à température dépassant 1200° donnent, pour les préparations II et III, des produits magnétiques dont on peut isoler chimiquement la combinaison CoSb.

Étude chimique d'alliages binaires de cobalt, riches en antimoine;

Par M. F. DUCELLIEZ.

Dans cette étude, nous comprenons les lingots contenant plus d'antimoine que CoSb; nous savons qu'ils ne sont pas magnétiques et nous avons indiqué qu'ils s'obtiennent facilement dans les foyers ordinaires. Nos résultats nous conduisent à séparer les alliages à plus de 80 p. 100 d'antimoine de ceux en contenant de 67 à 80 p. 100.

I. Alliages a plus de 80 p. 100 d'antimoine. — Les mélanges de cobalt et d'antimoine à aussi forte teneur en ce dernier perdent, pendant leur fusion dans un courant d'hydrogène, une notable quantité d'antimoine. Aussi, des mélanges contenant respectivement 95, 90, 85 p. 100 d'antimoine, nous fournissent-ils des lingots donnant à l'analyse :

	Culot A	Culot B	Culot C
Cobalt.	7,14	12,35	16,05
Antimoine. . . .	92,30	87,52	83,72
	99,44	99,87	99,77

Brillants, moirés, sonores, à texture cristalline, ils se fragmentent facilement. Leur poussière, finement porphyrisée, est traitée, avec ménagements, par l'acide azotique à 10 p. 100 et bouillant; l'action est vive et met en solution du cobalt; il reste une masse jaunâtre, composée en grande partie d'oxyde d'antimoine. Cette matière, reprise par la potasse en fusion, ou mieux, par l'acide chlorhydrique

concentré et chaud, laisse, après dissolution de l'acide antimonique par ces réactifs, un corps métallique, cristallin, de composition fixe.

Les culots A et B donnent des résidus représentant environ en poids 1 p. 100 de l'alliage mis en expéricnce.

a) Le corps éliminé du culot A, à l'aide de l'acide azotique et de l'acide chlorhydrique, fournit à l'analyse :

	I	II
Cobalt	20,55	19,05
Antimoine	79,21	80,27
	99,76	99,32

b) Le culot B, porphyrisé, traité par l'acide azotique, puis par la potasse, donne un corps contenant :

Cobalt	20,29
Antimoine	80,08
	100,37

L'acide chlorhydrique substitué à la potasse fournit un résultat analogue soit :

Cobalt	19,94
Antimoine	80,35
	100,29

c) Le culot C, finement fragmenté, mis en digestion avec de l'acide azotique très étendu, donne, après l'action de l'acide chlorhydrique concentré, un résidu assez abondant, qui, de nouveau, est traité de la même manière, ce qui ne modifie pas sa composition.

L'analyse donne :

	Après la 1re attaque.	Après la 2e attaque.
Cobalt	19,13	19,16
Antimoine	80,03	80,07
	99,16	99,23

Nous sommes donc amené, par ces réactions, à un alliage de composition constante, voisine de celle exigée par la formule $CoSb^2$ soit :

FORMULE CALCULÉE POUR $CoSb^2$.

Cobalt	19,73
Antimoine	80,27
	100,00

PROPRIÉTÉS DE L'ANTIMONIURE $CoSb^2$. — Ce corps se présente sous la forme d'une poudre grise, nettement cristalline, non magnétique. Chauffé dans un courant d'hydrogène, il se décompose à partir de 700°, il fond vers la même température. Les températures sont prises au moyen d'une pince thermo-électrique plongeant dans un bain de magnésie entourant le tube au niveau de la nacelle. Maintenu à 1200° dans un courant d'hydrogène, il se transforme en CoSb. La densité prise à zéro, 7,76, est supérieure à sa densité théorique 7,02. Le trichlorure d'antimoine n'a pas d'action sur lui au-dessous de 700°; au-dessus de cette température, il y a formation de chlorure de cobalt et dépôt d'antimoine; la composition du produit se rapproche de CoSb, la réaction n'est bien nette qu'à température élevée, 1200°. Le trichlorure d'antimoine ne semble donc pas modifier les conditions de décomposition de ce corps sous l'influence de la chaleur seule.

Les réactifs chimiques usuels ont sur lui les mêmes effets que sur CoSb.

II. ALLIAGES DONT LA TENEUR EN ANTIMOINE VARIE DE 67 A 80 P. 100. — Dans ces alliages dépourvus de propriétés magnétiques, la fragilité diminue avec la teneur en antimoine. Ils résistent à l'action des acides chlorhydrique et sulfurique. Cependant, porphyrisés et traités par ces acides concentrés et bouillants, ils fournissent, après élimination de cobalt et d'antimoine, un résidu cristallin non influencé par l'aimant. Des attaques par l'acide azotique donnent de l'azotate de cobalt et de l'acide antimonique; cet acide, éliminé par l'acide chlorhydrique, laisse apparaître également un résidu cristallin.

La composition de ces résidus, quel que soit le mode d'attaque, est celle du culot ou intermédiaire entre elle et celle de CoSb. Ainsi un culot contenant 78,92 p. 100 d'antimoine donne un résidu de

teneur 71,63; un autre culot à 70,60 p. 100 nous fournit un résidu à 68,13, soit environ CoSb.

Il ne nous est pas possible d'arriver, par action de réactifs chimiques sur ces alliages, à nous rapprocher de la combinaison $CoSb^2$.

La chaleur agit sur eux, même lorsqu'ils sont en présence du trichlorure d'antimoine, comme sur $CoSb^2$.

Conclusions. — Les alliages de cobalt et d'antimoine à plus de 80 p. 100 d'antimoine contiennent le composé $CoSb^2$ que nous en isolons par des attaques à l'acide azotique suivies de lavages de la matière obtenue à l'acide chlorhydrique.

Les propriétés de $CoSb^2$ ont été étudiées.

TABLEAU

résumant les principaux résultats de notre étude sur les alliages de cobalt et d'antimoine.

TENEUR DES CULOTS en antimoine	ALLIAGES DÉFINIS ISOLÉS	PROPRIÉTÉS DES CULOTS			
92 »		Sonores	Alliages non magnétiques.	Sous l'influence de l'ac. azotique laissent un résidu de $CoSb^2$	Maintenus à 1200° dans l'hydrogène se transforment en CoSb
80,27	$CoSb^2$ { Co. . 19,73 Sb². . 80,27 100,00 Do° = 7,76. Se décompose dans l'hydrogène à 700°. Fond vers 700°.	De plus en plus fragiles			
67,04	CoSb { Co. . 32,96 Sb. . 67,04 100,00	Fragilité maxima	Limite du magnétisme		
	Do° = 8,12. Se décompose dans l'hydrogène à 1450°. Fond à 1200°.	De moins en moins fragiles	Alliages magnétiques.	Traités par l'acide chlorhydrique ou sulfurique abandonnent CoSb	Maintenus (1) à 800° dans la vapeur de trichlorure d'antimoine se transforment en CoSb. (2) A 1300° dans la vapeur d'antimoine entraînée par l'hydrogène se transforment en CoSb.
9 »					

Action de quelques métaux sur les solutions aqueuses d'émétique;

Par M. A. RICHARD.

L'action des bases et des acides sur les solutions aqueuses d'émétique a été étudiée par un certain nombre de chimistes. En revanche, peu de recherches ont été entreprises ayant pour objet l'action des métaux sur ces mêmes solutions. Je n'ai même trouvé qu'une seule indication de ces études, et encore se réduit-elle à fort peu de chose. « Certains métaux : le fer, le zinc, l'étain, mettent en liberté l'antimoine de l'émétique. »

Dans l'espoir que cette étude, faite d'une façon plus approfondie, apporterait quelque éclaircissement au problème de la constitution de l'émétique, j'ai examiné quelques cas particuliers, et ce sont les résultats de ces recherches que je vais résumer.

I. Dans une première série d'expériences, j'ai fait réagir, à la température ordinaire, les trois métaux précédemment nommés : le fer, le zinc et l'étain, sur des solutions d'émétique ayant la même concentration. Les résultats sont loin d'être identiques.

Le zinc se recouvre presque instantanément d'une couche noire d'un métal qui n'est autre que l'antimoine. En même temps, quelques bulles gazeuses se dégagent. Enfin, au bout de quelque temps se forme un oxyde d'antimoine.

Avec le fer, l'attaque est plus lente, le dépôt d'antimoine est à peine visible après vingt-quatre heures.

Enfin, l'étain est sans action et reste brillant après plusieurs mois de séjour dans la solution d'émétique.

II. Ces résultats peu concordants m'engagèrent alors à prendre des métaux plus réducteurs, tels les métaux alcalins.

Mais ces corps présentent un grave inconvénient; la base qui prend naissance au contact de l'eau, produit une réaction secondaire qui masque presque complètement le fait que je voulais mettre en évidence, c'est-à-dire le déplacement de l'antimoine de l'émétique par des métaux. Toutefois, si l'on suit un peu attentivement ce qui se passe

lorsqu'on projette un fragment de potassium ou de sodium dans une solution d'émétique, on constate qu'avec le précipité blanc d'oxyde d'antimoine qui se forme par l'action de la potasse ou de la soude, il y a un corps noir pulvérulent qui est de l'antimoine métallique.

III. Le magnésium donne des résultats plus précis qui ont retenu particulièrement mon attention.

Si l'on ajoute du magnésium en petits fragments dans une solution d'émétique, on voit le brillant du métal se ternir rapidement en même temps qu'il se dégage de fines bulles d'hydrogène. Au bout de quelque temps, un corps blanc gélatineux prend naissance et, au bout de vingt-quatre heures environ, le vase est rempli presque complètement par cette masse blanche. Si l'on chauffe, le corps blanc se dissout, mais se reforme à nouveau par le refroidissement. J'ai profité de cette propriété pour étudier séparément le métal précipité et le corps blanc en filtrant le liquide chaud.

Le résidu métallique a été traité par l'acide acétique qui a attaqué le magnésium en excès et laissé un métal pur, l'antimoine, comme le montre le résultat suivant.

Pour un poids de 0 gr. 4789 de métal, j'ai obtenu 0 gr. 6052 de l'oxyde Sb^2O^4, alors que le nombre théorique est égal à 0 gr. 6066 si le corps est de l'antimoine pur. La presque identité de ces nombres montre bien que le magnésium a précipité l'antimoine de l'émétique.

Quant au corps blanc, je le traite par l'eau bouillante de façon à le séparer des tartrates qui sont mélangés avec lui. Des nombreuses analyses que j'ai faites, il résulte que le précipité ainsi obtenu est de l'acide méta-antimonieux SbO (OH).

Ainsi 0 gr. 2144 de ce corps blanc contiennent 78,24 p. 100 d'antimoine, alors que le nombre calculé pour SbO (OH) est 78,46 p. 100.

La formation de cet oxyde d'antimoine est due à une action secondaire, car la proportion d'antimoine métallique obtenue augmente si l'on traite la solution d'émétique par une grande quantité de magnésium ajouté en une seule fois, alors que l'oxyde diminue dans les mêmes conditions.

Ainsi, dans une première expérience où j'avais employé 1 gr. 0103 de magnésium j'ai obtenu 1 gr. 5975 d'antimoine dans une solution contenant 9 gr. 6616 d'émétique, alors que dans une autre expérience faite dans les mêmes conditions de concentration de la solution

pour 4 gr. 0588 de magnésium ajoutés en une seule fois, j'ai obtenu 2 gr. 2756 d'antimoine.

Il faut enfin noter que dans cette réaction la solution, légèrement acide au début, devient nettement basique.

Si enfin l'on rapproche cette action du magnésium sur les solutions d'émétique de l'action de ce même métal sur un très grand nombre d'autres sels métalliques (1), on constate une identité complète : précipitation du métal du sel et formation d'un oxyde métallique avec dégagement d'hydrogène. Ce parallélisme dans les réactions du magnésium semblerait donner raison aux chimistes qui considèrent l'émétique comme un sel double de potassium et d'antimoine. Toutefois, de nouvelles études sont nécessaires avant de pouvoir donner pareille conclusion.

(1) Sergius-Kern, *Chem. News*, t. XXXII, p. 309, 1875, et t. XXXIII, p. 112, 1876.

OUVRAGES REÇUS PAR LA SOCIÉTÉ

DU 1er NOVEMBRE 1907 AU 1er NOVEMBRE 1908.

N. B. — *A partir du 1er novembre 1908, il n'est plus envoyé d'accusés de réception; la liste des ouvrages reçus, rédigée avec soin, en tient lieu.*

I. — PÉRIODIQUES

ALLEMAGNE

BERLIN. — **K. Preussiche Akademie der Wissenschaften.** — Mathematische Abhandlungen, 1907; Physikalische Abhandlungen, 1907; Sitzungsberichte, 1907 (XXXIX-LIII) et 1908 (I-XXXIX).

BONN. — **Niederrheinische Gesellschaft für Natur- und Heilkunde.** — Sitzungsberichte, t. 64 (I-II, 1907).

— **Naturhistorischer Verein der preussischen Rheinland und Westphalen,** t. 64 (I-II, 1907).

BRAUNSCHWEIG. — **Verein für Naturwissenschaft.** — Jahresbericht, t. 15 (1907).

BREMEN. — **Naturwissenschaftlicher Verein.** — Abhandlungen, t. 17 (II).

BRESLAU. — **Schlesische Gesellschaft für vaterlandischen Cultur.** — Jahresbericht, t. 84 (1906); Litteratur (1904-1906).

CASSEL. — **Verein für Naturkunde.** — Abhandlungen und Bericht, t. 51 (1907).

DANZIG. — **Naturforschende Gesellschaft.** — Schriften, t. 12 (I-II).

— **Westpreussischer botanisch-zoologischer Verein.** — Bericht, n° 30 (1908).

DRESDEN. — **Naturwissenschaftliche Gesellschaft Isis.** — Sitzungsberichte und Abhandlungen, 1907 (II), 1908 (I).

FRANKFURT a M. — **Senckenbergische naturforschende Gesellschaft,** — Abhandlungen, t. 30 (III, 1907), Festschrift... (1907), Bericht, 1907.

FREIBURG i B. — **Naturforschende Gesellschaft.** — Berichte, t. 15 (1907) et t. 17 (I).

GÖTTINGEN. — **K. Gesellschaft der Wissenschaften.** — Nachrichten, Mathem.-physik. Klasse, 1907 (IV, V) et 1908 (I à III); Geschäftl. Mittheilungen, 1906 (II), 1907 (II), 1908 (I).

HALLE. — **Wissenschaftlicher Verein für Sachsen und Thüringen.** — Zeitschrift für Naturwissenschaften, t. 79 (III à VI), t. 80 (I-II).

HAMBURG. — **Naturwissenschaftlicher Verein.** — Verhandlungen, 3e Folge, t. 14 (1906) et 15 (1907); Abhandlungen, t. 19 (I et II).

KÖNIGSBERG. — **Physikalisch-ökonomische Gesellschaft.** — Schriften, t. 47 (1906).

LEIPZIG. — **Sachsische Gesellschaft der Wissenschaften, Math.-Phys. Klasse.** — Abhandlungen, t. 30 (I, II, III); Berichte, t. 59 (II à IV) et 60 (I, II).

— **Naturforschende Gesellschaft.** — Sitzungsberichte, t. 33 (1906).

— **Fürstlich Jablonowskische Gesellschaft.** — Jahresbericht, März 1908.

MÜNCHEN. — **K. Bayer. Akad. der Wissenschaften, Math.-Phys. Klasse** — Abhandlungen, t. 23 (II) et 24 (I); Sitzungsberichte, t. 37 (III).

OSNABRUCK. — **Naturwissenschaftlicher Verein.** — Jahresbericht, t. 16 (1903-06).

STUTTGART. — **Verein für Vaterländische Naturkunde.** — Jahresheft 64 et 2 Beilagen.

THORN. — **Copernicus Verein.** — Mittheilungen, n° 15 (1907).

ALSACE-LORRAINE

MULHOUSE. — **Société industrielle.** — Bulletin, t. 77 (VIII à XII), t. 78 (I à VIII); Procès-verbaux, 1908 (I à III).

AUTRICHE-HONGRIE

BRÜNN. — **Naturforschender Verein.** — Verhandlungen, t. 45 (1906); Bericht der Meteor. Commission, t. 25 (1905) et Ergebnisse... im J. 1905.

BUDAPEST. — **Académie hongroise des Sciences.** — Rapport sur ..., 1906; Math. es Term. Ertesitö, t. 24 (III à V) et 25 (I); Math. es Term. Közlemenyek, t. 29 (I, II); Math. und naturw. Berichte, t. 23 (1905).

— **Institut royal géologique de Hongrie.** — Földtani Közlöny, t. 37 (IV à XII) et t. 38 (I à V); Jahresbericht, 1906: Evkönyve, t. 4 (I); t. 6 (I, II); t. 9, 10, 11 (sauf III), 12, 13 (sauf II), 14, 15, 16; Mittheilungen aus dem Jahrbuch, t. 1 (I à V), 2 (I à III), 3 (I, II), 4 (IV), 8 (VIII), 16 (I à III); Geol. Spezialkarten, 19-XXVI, 19-XXVIII, 20-XXVIII; Erlaüterungen ..., die Umgebung von Magura, die Umgebung von Abrudbánya.

CRACOVIE. — **Académie des Sciences.** — Rozprawy, nauki mat.-fiz., t. 47; nauki biologiczne, t. 47.

GRAZ. — **Naturwissenschaftlicher Verein für Steiermark.** — Mittheilungen, t. 22.

INNSBRUCK. — **Naturw.-Medizinischer Verein.** — Berichte, t. 31 et Beilage.

PRAG. — **K. Böhmische Gesellschaft der Wissenschaften.** — Jahresbericht, 1907; Sitzungsberichte, 1907.

— **Jednoty Ceskych Mathematiku.** — Sbornik, t. 10; Casopis, t. 36 (V) et 37 (I à V).

— **K.-K. Sternwarte.** — Magnetische und meteorologische Beobachtungen, t. 68.

WIEN. — **K.-K. Akademie der Wissenschaften.** — Sitzungsberichte, math. naturw. Klasse, II Abtheilung, A, t. 115; B, t. 115.

BELGIQUE

BRUXELLES. — **Académie royale.** — Annuaire, 1908; Bulletin de la classe des Sciences, 1907 (VI à XII), 1908 (I, II); Mémoires in-4°, t. 1 (III à V); Mémoires in-8°, t. 1 (IV à VIII), 2 (I, II).

— **Observatoire royal.** — Annuaire astronomique, 1907, 1908; Annuaire météorologique, 1901, 1902, 1903, 1904, 1905, 1906 et 1908; Annales (météorologie), t. 20.

— **Société entomologique.** — Annales, t. 51.

— **Société malacologique.** — Annales, t. 41, 42.

— **Société scientifique.** — Annales, t. 32.

— **Société belge de Microscopie.** — Annales, t. 28 (II).

LIÈGE. — **Société géologique.** — Annales, t. 34 (II, III), 35 (I); Mémoires, t. 1 (III).

— **Société royale des Sciences.** — Mémoires, 3° série, t. 7.

BRÉSIL ET RÉPUBLIQUES SUD-AMÉRICAINES

RIO-DE-JANEIRO. — **Observatorio.** — Annuario, t. 24; Boletin mensal, 1907 (I, II).

MONTEVIDEO. — **Museo Nacional.** — Anales, t. 6.

DANEMARK

KOPENHAGEN. — **K. Danske Videnskabernes Selskabs.** — Oversigt, 1907 (III à VI), 1908 (I à III).

ÉGYPTE

LE CAIRE. — **Institut Égyptien.** — Bulletin, 5e série, t. 1; Mémoires, t. 5 (II).

ESPAGNE

MADRID. — **Sociedad Espanola de Fisica y Quimica.** — Anales, t. 6 (XLIX à LI).

ÉTATS-UNIS ET RÉPUBLIQUES NORD-AMÉRICAINES

BALTIMORE. — **John Hopkins University.** — Circular, 1907 (VII à IX), 1908 (I à V, VII); American Journal of Mathematics, t. 29 (IV), 30 (I, II).

BERKELEY. — **University of California.** — Botany, t. 2 (XIV à XVI), 3 (I); Geology, t. 5 (VI à XI); Physiology, t. 3 (X à XI); Zoology, t. 2 (XIII), t. 3 (VIII à XIV), 4 (I, II).

BOSTON. — **American Academy of Arts and Sciences.** — Proceedings, t. 43 (IV à XXII).

— **Society of Natural History.** — Proceedings, t. 33 (III à IX).

BOULDER. — **University of Colorado.** — Studies, t. 5.

BROOKLYN. — **Museum of the Brooklyn Institute.** — Science Bulletin, t. 1 (XI à XIII).

CAMBRIDGE. — **Museum of comparative zoology at Harvard College.** — Annual Report, 1906-07; Notice sur L. Agassiz; Adress. de 1902; Bulletin, t. 48 (IV), 49 (V à VII), 51 (V à XII), 52 (I à V); Memoirs, t. 26 (VI), 35 (II).

CHICAGO. — **Academy of Science.** — Special public., n° 2.

KANSAS. — **University of Kansas.** — Science Bulletin, t. 7 (V).

NEW-HAVEN. — **Connecticut Academy of Arts and Sciences.** — Transactions, t. 13 (II à VII).

NEW-YORK. — **Academy of Science.** — Annals, t. 17 (II, III), 18 (I, II).

— **American mathematical Society.** — Annual Register, 1908; Bulletin, t. 14 (II à X), 15 (I); Transactions, t. 8 (IV), 9 (I à III).

— **Cornell University.** — Journal of physical Chemistry, t. 11 (VII à IX), 12 (I à III, VI à VII); Physical Review, t. 25 (V, VI), 26, 27 (I à IV).

PHILADELPHIA. — **Academy of Natural Science.** — Proceedings, t. 59 (II, III), 60 (I).

— **American philosophical Society.** — Proceedings, t. 46, 47 (188).

— **University of Pensylvania.** — Publications of the Botanical Laboratory, t. 3 (I).

SAINT-LOUIS. — **Academy of Science.** — Transactions, t. 16 (VIII, IX), 17 (I, II).

— **Missouri Botanical Garden.** — Annual Report, 1907.

WASHINGTON. — **U. S. Department of Agriculture.** — Yearbook, 1907.

— **U. S. Naval Observatory.** — Report of the Superintendant, 1907.

— **Smithsonian Institution.** — Annual Report, part I, 1906; part II (States National Museum), 1907.

TORONTO. — **Royal Society of Canada.** — Proceedings and Transactions, 2e série, t. 12 (II) et General Index, 1882-1906; 3e série, t. 1.

FRANCE

AGEN. — **Société d'Agriculture, Sciences et Arts.** — Recueil des travaux, t. 15.

ALAIS. — **Société scientifique et littéraire.** — Revue Cévenole, t. 9.

AMIENS. — **Société industrielle.** — Bulletin, t. 45 (IV à VI), 46 (I); Table générale 1892-1902.

— **Société linnéenne du Nord de la France.** — Bulletin, t. 18 (p. 369 à 380).

ANGERS. — **Société d'études scientifiques.** — Bulletin, t. 36.

ARCACHON. — **Société scientifique et zoologique.** — Travaux des Laboratoires, t. 10, 11.

BAGNÈRES-DE-BIGORRE. — **Société Ramond.** — Bulletin, t. 42 (II à IV), 43 (I, II).

BESANÇON. — **Société d'émulation du Doubs.** — Mémoires, 8e série, t. 1.

BÉZIERS. — **Société d'étude des sciences naturelles.** — Bulletin, t. 29.

BORDEAUX. — **Société de Médecine et de Chirurgie.** — Bulletins et Mémoires, 1907.

— **Société de Pharmacie.** — Bulletin, t. 47 (VII à XII), 48 (I à VII).

— **Société de Géographie commerciale.** — Bulletin, t. 33 (XI, XII), 34 (I à X).

CAEN. — **Société linnéenne de Normandie.** — Bulletin, t. 10.

— **Académie des Sciences, Arts et Belles-Lettres.** — Mémoires, 1907.

CHERBOURG. — **Société des Sciences naturelles et Mathématiques.** — Mémoires, t. 36.

DAX. — **Société Borda.** — Bulletin, t. 32 (II à IV), 33 (I, II).

GRENOBLE. — **Académie Delphinale.** — Bulletin, 5e série, t. 1.

— **Université.** — Annales, t. 19 (IV), 20 (I, II).

MARSEILLE. — **Société scientifique et industrielle.** — Bulletin, t. 34 (III, IV), 35 (I, II).

— **Faculté des Sciences.** — Annales, t. 16.

NANCY. — **Société des Sciences.** — Bulletin, t. 8 (II, III), 9 (I à IV).

— **Académie Stanislas.** — Mémoires, 1907-08.

PARIS. — **Ministère de l'Instruction publique.** — Bibliographie générale..., t. 2 (I); Comptes rendus des Congrès des Sociétés savantes (section des Sciences), 1907; Discours. ..., 1908; Comité des travaux..., liste des membres, 1907.

— **Académie des Sciences.** — Comptes rendus, t. 145 (XVIII à XXVI), 146, 147 (I à XVII).

— **École Polytechnique.** — Journal, 2e série, cahier 12.

— **Conservatoire des Arts et Métiers.** — Catalogue des collections, t. 3, 5.

— **Association française pour l'avancement des Sciences.** — Comptes rendus des sessions, 35e (II), 36e (I), 37e (I, II); Bulletin (nouvelle série), nos 8 à 11.

— **Société d'Anthropologie.** — Bulletins et Mémoires, t. 8 (II à VI), 9 (I, II).

— **Société française de Minéralogie.** — Bulletin, t. 30 (VII à IX), 31 (I à VI).

— **Bulletin des Sciences mathématiques**, t. 31 (IX à XII), 32 (I à VIII).

Paris. — **Société mathématique de France**. — Bulletin, t. 35 (IV), 36 (I à III).

— **Société Philomathique**. — Bulletin, t. 9.

— **Club Alpin français**. — La Montagne, t. 3 (X à XII), 4 (I à X).

Rennes. — **Société scientifique et médicale de l'Ouest**. — Bulletin, t. 15 (IV), 16, 17 (I).

La Rochelle. — **Académie (section des Sciences naturelles)**. — Annales, t. 35; Flore de France, t. 10.

Rouen. — **Société des Amis des Sciences naturelles**. — Bulletin, t. 42.

Saint-Lô. — **Société d'Agriculture, d'Archéologie et d'Histoire naturelle du département de la Manche**. — Notices, mémoires et documents, t. 25.

Semur. — **Société des Sciences historiques et naturelles**. — Bulletin, t. 34, 35.

Toulouse. — **Académie des Sciences, Incriptions et Belles-Lettres**. — Mémoires, t. VII.

— **Société d'Histoire naturelle**. — Bulletin, t. 40, 41 (I, II).

— **Faculté des Sciences**. — Annales, t. 9 (II à IV), 10 (I).

GRANDE-BRETAGNE

Cambridge. — **Philosophical Society**. — Proceedings, t. 14 (III à V) et List of members for 1907; Transactions, t. 20 (XIV à XVI) et 21 (I à IV).

Dublin. — **Royal Irish Academy**. — Proceedings, t. 26 (B, X) et 27 (A, III à IX; B, I à V); Transactions, t. 9 (II).

— **Royal Dublin Society**. — Scientific Proceedings, t. 11 (XXVI à XVIII); Economic Proceedings, t. 1 (X à XII).

Edinburgh. — **Royal Society**. — Proceedings, t. 27 (V) et 28 (I à VIII); Transactions, t. 45 (II à IV), 46 (I).

Glasgow. — **Philosophical Society**. — Proceedings, t. 38.

— **Institution of Engineers and Shipbuilders**. — Transactions, t. 50.

Liverpool. — **Litterary and Philosophical Society**. — Proceedings, n° 60.

London. — **Royal Society**. — Proceedings, t. 79 (B, 535), 80 (A, 535 à 543; B, 536 à 542); 81 (A, 544 à 547).

— **Royal astronomical Society**. — Monthly notices, t. 67 (IX), 68 (I à VIII).

— **Royal microscopical Society**. — Journal, n°s 180 à 186.

— **Linnean Society**. — Proceedings, n° 119; List of members, 1907-08; Botany, t. 38 (264-267); Zoology, t. 30 (196 à 198) et 31 (203).

— **Mathematical Society**. — Proceedings, t. 5 (VI, VII) et 6 (I à V); List of members, 1907-1908.

Manchester. — **Literary and Philosophical Society**. — Memoirs and Proceedings, t. 52 (I à III).

ITALIE

Bologna. — **R. Academia delle Scienze**. — Memorie, t. 4; Rendiconti, vol. 11.

Catania. — **Academia Gioenia di Scienze naturali**. — Atti, t. 20; Bolletino delle Sedute, série 2, n°s 1, 2.

Firenze. — **Biblioteca nazionale centrale**. — Bolletino degli Publicazioni Italiane, n°s 82 à 94 et Table 1907.

Messina. — **R. Academia Peloritana**. — Atti, t. 22 (I, II); Resoconti, 1907, aprile à giugno.

Milano. — **R. Instituto Lombardo di Scienze e Lettere**. — Memorie, t. 20 (IX); Rendiconti, t. 39 (XVII à XX), 40 (I à XV).

MILANO. — **Societa Italiana di Scienze naturali.** — Atti, t. 46 (II à IV), 47 (I, II).

MODENA. — **R. Academia di Scienze, Lettere ed Arte.** — Memorie, t. 6, 7.

NAPOLI. — **Societa Reale.** — Atti, t. 13; Rendiconti, t. 13 (III à XII).

PALERMO. — **Circolo Matematico.** — Rendiconti, t. 24 (III), 25, 26 (I, II); Supplementi, t. 2 (V, VI), 3 (I à IV); Annuario 1908.

PISA. — **Societa Toscana di Scienze naturali.** — Memorie, t. 23; Processi verbali, t. 16 (IV, V), 17 (I à IV).

ROMA. — **R. Academia di Lincei.** — Rendiconti, t. 16, (VII à XII), 17 (I à XII), 17, (I à VII); Rendic. dell' Adunanza... del 7 giugno 1908.

— **Societa Italiana per il progresso delle Scienze.** — Atti, t. 1.

TORINO. — **R. Academia delle Scienze.** — Atti, t. 42 (XII à XV), 43 (I à X).

— **R. Osservatorio astronomico.** — Osservazioni meteorologiche, 1907.

VENEZIA. — **Instituto veneto di Scienze, Lettere ed Arti.** — Atti, t. 65, 66, 67 (I à IV); Eleuco dei Membri et Soci, 1907-08; Osservazioni meteorologiche e geodinamiche, 1906.

JAPON

TOKYO. — **Imperial University, College of Science.** — Journal, t. 21 (VII à XII), 23 (I à XIV), 25 (XIX); Memoirs, t. 1 (III).

— **Earthquake Investigation Committee.** — Bulletin, t. 1 (tables), t. 2 (I); Publications, n° 22 A, 22 C.

PAYS-BAS ET INDES NÉERLANDAISES

AMSTERDAM. — **K. Akademie van Wetenschappen.** — Verslagen, t. 15, 16; Proceedings, t. 9, 10; Verhandelingen, eerste Sectie, t. 9 (IV à VII); twede Sectie, t. 13, 14 (I); Revue semestrielle des publications mathématiques, t. 16 et *Index*.

— **Wiskundig Genootschap.** — Nieuw Archief, t. 8 (II, III) et programme 1908; Wiskundige Opgaven, t. 10 (I).

BATAVIA. — **K. Natuurkundige Vereeniging.** — Tijdschrift, t. 66, 67.

— **R. magnetical and meteorological Observatory.** — Observations, t. 28; Regenwaarneningen, 1906.

HAARLEM. — **Hollandsche Maatschappy der Wetenschappen.** — Natuurkundige Verhandelingen, t. 6 (III, IV); Archives néerlandaises des sciences exactes et naturelles, t. 12 (V), 13 (I à V).

— **Musée Teyler.** — Archives, t. 11 (I, II).

LEYDE. — **Nederlandsche dierkundige Vereeniging.** — Tijdschrift, t. 10 (IV) et Aanwinsten der Bibliothek, 1906-07.

— **Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas et de la Belgique,** t. 26 (III à VI), 27 (I à III).

PORTUGAL

PORTO. — **Academia polytechnica.** — Annaes scientificos, t. 2 (IV), 3 (I, II).

RUSSIE

KAZAN. — **Université.** — Mémoires, t. 74 (I, II, IV à XII), 75 (I à IX).

KHARKOFF. — **Société des Sciences physicochimiques.** — Travaux, t. 32 (Suppléments XVI à XIX).

MOSCOU. — **Société mathématique.** — Recueil mathématique, t. 25 (IV), 26 (I à III).

— **Société impériale des naturalistes.** — Bulletin, t. 20 (III, IV), 21 (I à III).

SAINT-PÉTERSBOURG. — **Académie impériale des Sciences.** — Bulletin, 1907 (XIV à XVII), 1908 (I à XIII); Mémoires, t. 17 (VII), 18 (I à VI), 19 (I à III, V à XI), 20 (II à IX).

— **Jardin botanique impérial.** — Acta, t. 25 (II), 27 (I, II), 28 (I), 29 (I).

VARSOVIE. — **Towarzystwa Naukowego.** — Sprawozdania, t. 1 (I à III).

SUÈDE ET NORVÈGE

LUND. — **Université.** — Acta, t. 17, 18.

STOCKHOLM. — **K. Svenska Vetenskaps-Akademia.** — Handlingar, t. 42 (V à IX); Arsbok, 1907; Les prix Nobel en 1905; Medellanden, t. 1 (I, II, VI à XI); Arkiv för Matematik, t. 3 (III, IV), 4 (I, II); Arkiv för Kemi, t. 2 (IV à VI), 3 (I); Arkiv för Zoologi, t. 3 (III, IV), 4 (I, II); Arkiv för Botanik, t. 6 (III, IV), 7 (I, II); Accessions-Katalog, t. 20; Astronomiska iakttagelser, t. 8 (IV, VI, VII).

SUISSE

BASEL. — **Naturforschende Gesellschaft.** — Verhandlungen, t. 19.

BERN. — **Naturforschende Gesellschaft.** — Mittheilungen, 1906 (p. 1609 à 1628).

— **Société helvétique des Sciences naturelles.** — Actes, 1906, 1907; Comptes rendus, 1904, 1905, 1906, 1907.

GENÈVE. — **Société de physique et d'histoire naturelle.** — Mémoires, t. 35 (III).

LAUSANNE. — **Société Vaudoise des Sciences naturelles.** — Bulletin, n°s 160, 161, 162.

NEUCHATEL. — **Société Neuchâteloise des Sciences naturelles.** — Bulletin, t. 33, 34.

ZURICH. — **Naturforschende Gesellschaft.** — Vierteljahrschrift, t. 51 (II à IV), 52 (I à IV).

II. — NON PÉRIODIQUES

Dr W. VAN BEMMELEN. — **Over den Regenval op Java.** Batavia, 1908, 1 vol. in-f°.

Dr Ch. BLAREZ. — **Vins et Spiritueux considérés au point de vue de la loi sur les fraudes.** Paris, 1908, 1 vol. in-8°.

A. BRASSEUR. — **La psychologie de la Force.** — Paris, 1907, 1 vol. in-8°.

Josef-Georg BÖHM. — **Die Kunst-Uhren auf der K. K. Sternwarte zu Prag.** Prag, 1908, 1 vol. in-4°.

P. CARMIGNAC-DESCOMBES. — **Congrès de l'Aménagement des montagnes,** t. I, II; avec 8 brochures sur le même sujet. Bordeaux, 2 vol. et 8 broch. in-8°.

E. FALLOT. — **Adrien Bayssellance.** — Bordeaux, 1908, 1 brochure in-8°.

Van GELDER. — **Sur l'emploi de la force centrifuge pour la séparation des minerais.** — Thèse Delft, 1908, 1 brochure in-8°.

A. HAUTREUX. — **Les glaces et les brumes de l'Atlantique Nord.** — Bordeaux, 1908, 1 brochure in-8°.

— **Pluviométrie en 1907.** — Bordeaux, 1908, 1 brochure in-8°.

W. HEIN. — **Zur Biologie der Forellenbrut,** t. II, III. Munich, 1907, 1 volume in-8°.

G HENRIKSEN. — **Sundry geological Problems.** Christiania, 1908, 1 vol. in-8°.

HULTH. — **Bibliographia linnaeana,** part I, livr. I. Upsal, 1907, 1 volume in-8°.

Christian Huyghens. — **Œuvres complètes,** t. 11. Haarlem, 1908, 1 volume in-4°.

International Association for promoting the Study of quaternions and allied Systems of Mathematics. Lancaster, 1908, 1 brochure in-8°.

Koomans. — **Influence de la self induction sur les conducteurs téléphoniques.** Thèse Delft, 1908, 1 brochure in-8°.

J. Miklos. — **Étude sur les parasites de la fièvre intermittente.** Budapest, 1907, 1 brochure in-8°.

A. Momber. — **Friedrich Ernst Kayser, sein Leben und Wirken.** Danzig, 1908, 1 brochure in-8°.

Georges Rayet. — (**Notice sur la vie et les travaux de**). — Bordeaux, 1907, 1 brochure in-4°.

Dr Z. Róna. — **Eghajlat,** I Resz. — Budapest, 1907, 1 volume in-8°.

J.-M. Schaeberle. — **Geological Climates.** — Ann Arbor, 1908, 1 extrait in-8°.

— **An Explanation of the Cause of the Eastward Circulation of our atmosphère.** Ann Arbor, 1908, 1 extrait in-8°.

Alf. Sella. — (**Onoranze al Prof.**) — Roma, 1908, 1 brochure in-4°.

Dr Gomès Teixeira. — **Obras sobre Mathematica,** t. IV. Coïmbra, 1908, 1 volume in-4°.

Dr D.-R.-M. Verbeek. — **Rapport sur les Moluques.** — Batavia, 1908, 1 volume in-8°, avec un atlas in-f°.

Dr F. Vejdovsky. — **Neue Untersuchen über die Reifung und Befruchtung.** Prag, 1907, 1 brochure in-4°.

Vivien de Saint-Martin et Schrader. — **Atlas,** cartes 68, 74 et 76. — Paris, 1907 et 1908, trois cartes in-f°.

TABLE DES MATIÈRES DES PROCÈS-VERBAUX

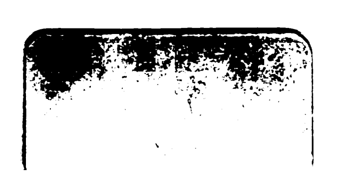
ANNÉE 1907-1908

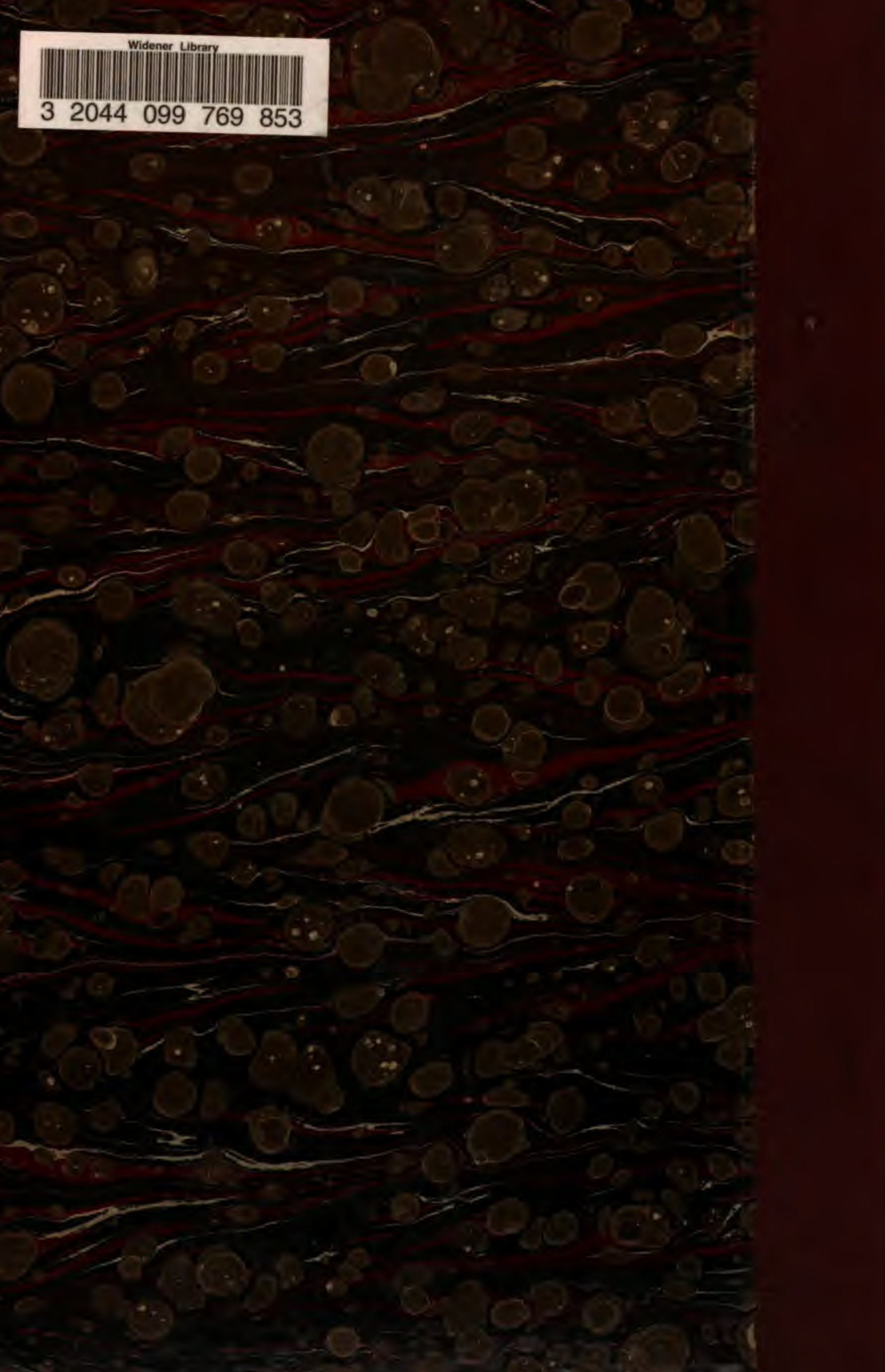
Bordeaux. — Imp. G. Gounouilhou, rue Guiraude, 9-11.

This book should be returned to the Library on or before the last date stamped below.

A fine of five cents a day is incurred by retaining it beyond the specified time.

Please return promptly.




Widener Library
3 2044 099 769 853